

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
18. August 2005 (18.08.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2005/075565 A1**

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **C08L 67/02**, 69/00 (74) **Gemeinsamer Vertreter:** BASF Aktiengesellschaft; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/001014 (81) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (22) Internationales Anmeldedatum: 2. Februar 2005 (02.02.2005)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 10 2004 005 652.8 4. Februar 2004 (04.02.2004) DE (84) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (71) **Anmelder** (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BASF Aktiengesellschaft** [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (72) **Erfinder; und**
- (75) **Erfinder/Anmelder** (nur für US): **EIPPER, Andreas** [DE/DE]; Von Sturmfederstr. 30a, 67067 Ludwigshafen (DE). **BRUCHMANN, Bernd** [DE/DE]; Bahnhofstr. 58, 67251 Freinsheim (DE). **SCHERZER, Dietrich** [DE/DE]; Dr.-Sammelweis-Str.38, 67433 Neustadt (DE). **STUMBE, Jean-Francois** [FR/FR]; 10, rue de Gresswiller, F-67200 Strasbourg (FR). **WEISS, Carsten** [DE/DE]; Leuschnerstrasse 42, 67063 Ludwigshafen (DE). **GRUBER, Freddy** [DE/DE]; Schlesienstr. 7, 76877 Offenbach (DE).

**Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) **Title:** FLUID POLYESTER MOULDING MASSES

(54) **Bezeichnung:** FLIESSFÄHIGE POLYESTERFORMMASSEN

(57) **Abstract:** The invention relates to thermoplastic moulding masses, containing A) 10 to 99.99 wt. % of at least one thermoplastic polyester, B) 0.01 to 50 wt. % of a hyperbranched polycarbonate, having a hydroxyl number of 1 to 600 mg KOH/g polycarbonate (according to DIN 53240, part 2) and C) 0 to 60 wt. % of other additives, the sum of the weight percentages of the constituents A) to C) being equal to 100 %.

(57) **Zusammenfassung:** Thermoplastische Formmassen, enthaltend A) 10 bis 99,99 Gew.-% mindestens eines thermoplastischen Polyesters, B) 0,01 bis 50 Gew.-% eines hypervernetzten Polycarbonates mit einer OH-Zahl von 1 bis 600 mg KOH/g Polycarbonat (gemäß DIN 53240, Teil 2), C) 0 bis 60 Gew.-% weiterer Zusatzstoffe, wobei die Summe der Gewichtsprozente der Komponenten A) bis C) 100 % ergibt.



**WO 2005/075565 A1**

## Fließfähige Polyesterformmassen

## Beschreibung

5 Die Erfindung betrifft thermoplastische Formmassen, enthaltend

- A) 10 bis 99,99 Gew.-% mindestens eines thermoplastischen Polyesters,
- B) 0,01 bis 50 Gew.-% eines hoch- oder hypervernetzten Polycarbonates mit einer OH-Zahl von 1 bis 600 mg KOH/g Polycarbonat (gemäß DIN 53240, Teil 2),
- 10 C) 0 bis 60 Gew.-% weiterer Zusatzstoffe,

wobei die Summe der Gewichtsprozent der Komponenten A) bis C) 100 % ergibt.

15 Weiterhin betrifft die Erfindung die Verwendung der erfindungsgemäßen Formmassen zur Herstellung von Fasern, Folien und Formkörpern jeglicher Art, sowie die hierbei erhältlichen Formkörper.

20 Polycarbonate werden üblicherweise aus der Reaktion von Alkoholen mit Phosgen oder aus der Umesterung von Alkoholen oder Phenolen mit Dialkyl- oder Diarylcarbonaten erhalten. Technisch bedeutend sind aromatische Polycarbonate, die zum Beispiel aus Bisphenolen hergestellt werden, aliphatische Polycarbonate spielen vom Marktvolumen her gesehen bisher eine untergeordnete Rolle. Siehe dazu auch Becker/Braun, Kunststoff-Handbuch Bd. 3/1, Polycarbonate, Polyacetale, Polyester, Celluloseester, Carl-Hanser-Verlag, München 1992, Seiten 118 - 119.

25 Die beschriebenen aliphatischen Polycarbonate sind in der Regel linear oder aber mit einem geringen Verzweigungsgrad aufgebaut. So beschreibt die US 3,305,605 die Verwendung fester linearer Polycarbonate mit einer Molmasse oberhalb 15000 Da als Weichmacher für Polyvinylpolymere.

30 Zur Verbesserung der Fließfähigkeit werden üblicherweise zu Thermoplasten niedermolekulare Additive zugegeben. Die Wirkung derartiger Additive ist jedoch stark beschränkt, da z.B. die Abnahme der mechanischen Eigenschaften bei Erhöhung der Zugabemenge des Additivs nicht mehr tolerierbar ist.

35 Dendritische Polymere mit perfekt symmetrischer Struktur, sogenannte Dendrimere, lassen sich ausgehend von einem zentralen Molekül durch kontrollierte schrittweise Verknüpfung von jeweils zwei oder mehr di- oder multifunktionellen Monomeren mit jedem bereits gebundenen Monomer herstellen. Dabei wächst mit jedem Verknüpfungsschritt die Zahl der Monomerendgruppen (und damit der Verknüpfungen) exponentiell an, und man erhält Polymere mit baumartigen Strukturen, im Idealfall kugelförmig, deren Äste jeweils exakt dieselbe Anzahl von Monomereinheiten enthalten. Aufgrund dieser perfekten Struktur sind die Polymereigenschaften vorteilhaft, beispiels-

40

weise beobachtet man eine überraschend geringe Viskosität und eine hohe Reaktivität aufgrund der hohen Anzahl funktioneller Gruppen an der Kugeloberfläche. Allerdings wird die Herstellung dadurch verkompliziert, dass bei jedem Verknüpfungsschritt Schutzgruppen eingeführt und wieder entfernt werden müssen und Reinigungsoperationen erforderlich sind, weshalb man Dendrimere üblicherweise nur im Labormaßstab herstellt.

Jedoch kann man mit großtechnischen Verfahren hochverzweigte bzw. hypervverzweigte Polymere herstellen. Sie weisen neben perfekten dendritischen Strukturen auch lineare Polymerketten und ungleiche Polymeräste auf, was jedoch die Polymereigenschaften verglichen zu denen der perfekten Dendrimere nicht wesentlich verschlechtert. Hypervverzweigte Polymere lassen sich über zwei Synthesewege herstellen, die als  $AB_2$  und  $A_x+B_y$  bekannte sind. Darin stehen  $A_x$  und  $B_y$  für verschiedene Monomere und die Indices  $x$  und  $y$  für die Anzahl der funktionellen Gruppen, die in A bzw. B enthalten sind, also für die Funktionalität von A bzw. B. Beim  $AB_2$ -Weg wird ein trifunktionelles Monomer mit einer reaktiven Gruppe A und zwei reaktiven Gruppen B zu einem hoch- oder hypervverzweigten Polymer umgesetzt. Bei der  $A_x$  und  $B_y$ -Synthese, dargestellt am Beispiel der  $A_2+B_3$ -Synthese, setzt man ein difunktionelles Monomer  $A_2$  mit einem trifunktionellen Monomer  $B_3$  um. Dabei entsteht zunächst ein 1:1-Addukt aus A und B mit im Mittel einer funktionellen Gruppe A und zwei funktionellen Gruppen B, das dann ebenfalls zu einem hoch- oder hypervverzweigten Polymer reagieren kann.

Definiert aufgebaute, hochfunktionelle Polycarbonate sind erst seit kurzer Zeit bekannt.

S. P. Rannard und N. J. Davis, J. Am. Chem. Soc. 2000, 122, 11729, beschreiben die Herstellung von perfekt verzweigten dendrimeren Polycarbonaten durch Reaktion von Carbonylbisimidazol als Phosgen-analoger Verbindung mit Bis-hydroxyethylamino-2-propanol. Synthesen zu perfekten Dendrimeren sind vielstufig, daher kostenintensiv und für die Übertragung in einen industriellen Maßstab eher ungeeignet.

D.H. Bolton und K. L. Wooley, Macromolecules 1997, 30, 1890, beschreiben die Herstellung von hochmolekularen, sehr starren hypervverzweigten aromatischen Polycarbonaten durch Umsetzung von 1,1,1-Tris(4'-hydroxy)phenylethan mit Carbonylbisimidazol.

Hypervverzweigte Polycarbonate lassen sich auch gemäß WO 98/50453 herstellen. Nach dem dort beschriebenen Verfahren werden Triole wiederum mit Carbonylbisimidazol umgesetzt. Es entstehen zunächst Imidazolide, die dann intermolekular zu den Polycarbonaten weiterreagieren. Nach der genannten Methode fallen die Polycarbonate als farblose oder blassgelbe gummiartige Produkte an.

Die genannten Synthesen zu hoch- oder hyperverzweigten Polycarbonaten weisen folgende Nachteile auf:

- 5 a) die hyperverzweigten Produkte sind entweder hochschmelzend oder aber gummiartig, dadurch wird eine spätere Verarbeitbarkeit deutlich eingeschränkt.
- b) während der Reaktion freiwerdendes Imidazol muss aufwändig aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden.
- c) die Reaktionsprodukte enthalten immer terminale Imidazolid-Gruppen. Diese Gruppen sind labil und müssen über einen Folgeschritt z.B. in Hydroxylgruppen  
10 umgewandelt werden.
- d) Carbonyldiimidazol ist eine vergleichsweise teure Chemikalie, die die Einsatzstoffkosten stark erhöht.

15 Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, thermoplastische Polyesterformmassen zur Verfügung zu stellen, welche eine gute Fließfähigkeit und gleichzeitig gute mechanische Eigenschaften aufweisen.

Überraschenderweise eignen sich die mittels eines technischen einfachen und preiswerten Verfahrens erhältlichen hoch- oder hyperverzweigten Polycarbonate als signifi-  
20 kante Fließverbesserer in Thermoplasten. Weiterhin lassen sich deren Strukturen leicht an die Erfordernisse der Anwendung in Thermoplasten anpassen und die aufgrund ihres definierten Aufbaus vorteilhafte Eigenschaften, wie hohe Funktionalität, hohe Reaktivität, geringe Viskosität und gute Löslichkeit, in sich vereinen.

25 Demgemäß wurden die eingangs definierten Formmassen gefunden. Bevorzugte Ausführungsformen sind den Unteransprüchen zu entnehmen.

Als Komponente (A) enthalten die erfindungsgemäßen Formmassen 10 bis 99,99, bevorzugt 30 bis 99,5 und insbesondere 30 bis 99,3 Gew.-% mindestens eines thermoplastischen Polyesters.  
30

Allgemein werden Polyester A) auf Basis von aromatischen Dicarbonsäuren und einer aliphatischen oder aromatischen Dihydroxyverbindung verwendet.

35 Eine erste Gruppe bevorzugter Polyester sind Polyalkylenterephthalate, insbesondere solche mit 2 bis 10 C-Atomen im Alkoholteil.

Derartige Polyalkylenterephthalate sind an sich bekannt und in der Literatur beschrieben. Sie enthalten einen aromatischen Ring in der Hauptkette, der von der aromatischen Dicarbonsäure stammt. Der aromatische Ring kann auch substituiert sein, z.B.  
40 durch Halogen wie Chlor und Brom oder durch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppen wie Methyl-, Ethyl-, i- bzw. n-Propyl- und n-, i- bzw. t-Butylgruppen.

Diese Polyalkylenterephthalate können durch Umsetzung von aromatischen Dicarbonsäuren, deren Estern oder anderen esterbildenden Derivaten mit aliphatischen Dihydroxyverbindungen in an sich bekannter Weise hergestellt werden.

5

Als bevorzugte Dicarbonsäuren sind 2,6-Naphthalindicarbonsäure, Terephthalsäure und Isophthalsäure oder deren Mischungen zu nennen. Bis zu 30 mol-%, vorzugsweise nicht mehr als 10 mol-% der aromatischen Dicarbonsäuren können durch aliphatische oder cycloaliphatische Dicarbonsäuren wie Adipinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Dodecandisäuren und Cyclohexandicarbonsäuren ersetzt werden.

10

Von den aliphatischen Dihydroxyverbindungen werden Diole mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere 1,2-Ethandiol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 1,4-Hexandiol, 1,4-Cyclohexandiol, 1,4-Cyclohexandimethanol und Neopentylglykol oder deren Mischungen bevorzugt.

15

Als besonders bevorzugte Polyester (A) sind Polyalkylenterephthalate, die sich von Alkandiolen mit 2 bis 6 C-Atomen ableiten, zu nennen. Von diesen werden insbesondere Polyethylenterephthalat, Polypropylenterephthalat und Polybutylenterephthalat oder deren Mischungen bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind PET und/oder PBT, welche bis zu 1 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 0,75 Gew.-% 1,6-Hexandiol und/oder 2-Methyl-1,5-Pentandiol als weitere Monomereinheiten enthalten.

20

Die Viskositätszahl der Polyester (A) liegt im allgemeinen im Bereich von 50 bis 220, vorzugsweise von 80 bis 160 (gemessen in einer 0,5 gew.-%igen Lösung in einem Phenol/o-Dichlorbenzolgemisch (Gew.-Verh. 1:1 bei 25°C) gemäß ISO 1628).

25

Insbesondere bevorzugt sind Polyester, deren Carboxylendgruppengehalt bis zu 100 mval/kg, bevorzugt bis zu 50 mval/kg und insbesondere bis zu 40 mval/kg Polyester beträgt. Derartige Polyester können beispielsweise nach dem Verfahren der DE-A 44 01 055 hergestellt werden. Der Carboxylendgruppengehalt wird üblicherweise durch Titrationsverfahren (z.B. Potentiometrie) bestimmt.

30

Insbesondere bevorzugte Formmassen enthalten als Komponente A) eine Mischung aus Polyestern, welche verschieden von PBT sind, wie beispielsweise Polyethylenterephthalat (PET). Der Anteil z.B. des Polyethylenterephthalates beträgt vorzugsweise in der Mischung bis zu 50, insbesondere 10 bis 35 Gew.-%, bezogen auf 100 Gew.-% A).

35

Weiterhin ist es vorteilhaft PET Rezyklate (auch scrap-PET genannt) gegebenenfalls in Mischung mit Polyalkylenterephthalaten wie PBT einzusetzen.

40

Unter Rezyklaten versteht man im allgemeinen:

- 1) sog. Post Industrial Rezyklat: hierbei handelt es sich um Produktionsabfälle bei der Polykondensation oder bei der Verarbeitung z.B. Angüsse bei der Spritzgußverarbeitung, Anfahraware bei der Spritzgußverarbeitung oder Extrusion oder Randabschnitte von extrudierten Platten oder Folien.
- 2) Post Consumer Rezyklat: hierbei handelt es sich um Kunststoffartikel, die nach der Nutzung durch den Endverbraucher gesammelt und aufbereitet werden. Der mengenmäßig bei weitem dominierende Artikel sind blasgeformte PET Flaschen für Mineralwasser, Softdrinks und Säfte.

Beide Arten von Rezyklat können entweder als Mahlgut oder in Form von Granulat vorliegen. Im letzteren Fall werden die Rohrezyklate nach der Auftrennung und Reinigung in einem Extruder aufgeschmolzen und granuliert. Hierdurch wird meist das Handling, die Rieselfähigkeit und die Dosierbarkeit für weitere Verarbeitungsschritte erleichtert.

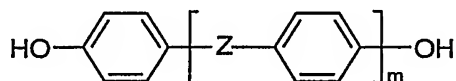
Sowohl granuliert als auch als Mahlgut vorliegende Rezyklate können zum Einsatz kommen, wobei die maximale Kantenlänge 10 mm, vorzugsweise kleiner 8 mm betragen sollte.

Aufgrund der hydrolytischen Spaltung von Polyestern bei der Verarbeitung (durch Feuchtigkeitsspuren) empfiehlt es sich, das Rezyklat vorzutrocknen. Der Restfeuchtegehalt nach der Trocknung beträgt vorzugsweise <0,2 %, insbesondere <0,05 %.

Als weitere Gruppe sind voll aromatische Polyester zu nennen, die sich von aromatischen Dicarbonsäuren und aromatischen Dihydroxyverbindungen ableiten.

Als aromatische Dicarbonsäuren eignen sich die bereits bei den Polyalkylenterephthalaten beschriebenen Verbindungen. Bevorzugt werden Mischungen aus 5 bis 100 mol-% Isophthalsäure und 0 bis 95 mol-% Terephthalsäure, insbesondere Mischungen von etwa 80 % Terephthalsäure mit 20 % Isophthalsäure bis etwa äquivalente Mischungen dieser beiden Säuren verwendet.

Die aromatischen Dihydroxyverbindungen haben vorzugsweise die allgemeine Formel



in der Z eine Alkyl- oder Cycloalkylengruppe mit bis zu 8 C-Atomen, eine Arylengruppe mit bis zu 12 C-Atomen, eine Carbonylgruppe, eine Sulfonylgruppe, ein Sauerstoff- oder Schwefelatom oder eine chemische Bindung darstellt und in der m

den Wert 0 bis 2 hat. Die Verbindungen können an den Phenylengruppen auch C<sub>1</sub>–C<sub>6</sub>–Alkyl– oder Alkoxygruppen und Fluor, Chlor oder Brom als Substituenten tragen.

Als Stammkörper dieser Verbindungen seien beispielsweise

5

Dihydroxydiphenyl,  
Di–(hydroxyphenyl)alkan,  
Di–(hydroxyphenyl)cycloalkan,  
Di–(hydroxyphenyl)sulfid,  
10 Di–(hydroxyphenyl)ether,  
Di–(hydroxyphenyl)keton,  
di–(hydroxyphenyl)sulfoxid,  
α,α′–Di–(hydroxyphenyl)–dialkylbenzol,  
Di–(hydroxyphenyl)sulfon, Di–(hydroxybenzoyl)benzol

15

Resorcin und  
Hydrochinon sowie deren kernalkylierte oder kernhalogenierte Derivate genannt.

Von diesen werden

20

4,4′–Dihydroxydiphenyl,  
2,4–Di–(4′–hydroxyphenyl)–2–methylbutan  
α,α′–Di–(4–hydroxyphenyl)–p–diisopropylbenzol,  
2,2–Di–(3′–methyl–4′–hydroxyphenyl)propan und  
2,2–Di–(3′–chlor–4′–hydroxyphenyl)propan,

25

sowie insbesondere

2,2–Di–(4′–hydroxyphenyl)propan  
2,2–Di–(3′,5–dichlordihydroxyphenyl)propan,  
30 1,1–Di–(4′–hydroxyphenyl)cyclohexan,  
3,4′–Dihydroxybenzophenon,  
4,4′–Dihydroxydiphenylsulfon und  
2,2–Di(3′,5′–dimethyl–4′–hydroxyphenyl)propan

35

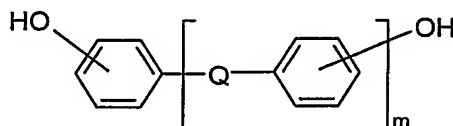
oder deren Mischungen bevorzugt.

Selbstverständlich kann man auch Mischungen von Polyalkylenterephthalaten und vollaromatischen Polyestern einsetzen. Diese enthalten im allgemeinen 20 bis 98 Gew.-% des Polyalkylenterephthalates und 2 bis 80 Gew.-% des vollaromatischen  
40 Polyesters.

Selbstverständlich können auch Polyesterblockcopolymere wie Copolyetherester verwendet werden. Derartige Produkte sind an sich bekannt und in der Literatur, z.B. in der US\_A 3 651 014, beschrieben. Auch im Handel sind entsprechende Produkte erhältlich, z.B. Hytrel® (DuPont).

5

Als Polyester sollen erfindungsgemäß auch halogenfreie Polycarbonate verstanden werden. Geeignete halogenfreie Polycarbonate sind beispielsweise solche auf Basis von Diphenolen der allgemeinen Formel



10

worin Q eine Einfachbindung, eine C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkylen-, eine C<sub>2</sub>- bis C<sub>3</sub>-Alkyliden-, eine C<sub>3</sub>- bis C<sub>6</sub>-Cycloalkylidengruppe, eine C<sub>6</sub>- bis C<sub>12</sub>-Arylengruppe sowie -O-, -S- oder -SO<sub>2</sub>- bedeutet und m eine ganze Zahl von 0 bis 2 ist.

Die Diphenole können an den Phenylresten auch Substituenten haben wie C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkoxy.

15

Bevorzugte Diphenole der Formel sind beispielsweise Hydrochinon, Resorcin, 4,4'-Dihydroxydiphenyl, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan, 2,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan. Besonders bevorzugt sind 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan und 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan, sowie 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan.

20

Sowohl Homopolycarbonate als auch Copolycarbonate sind als Komponente A geeignet, bevorzugt sind neben dem Bisphenol A-Homopolymerisat die Copolycarbonate von Bisphenol A.

25

Die geeigneten Polycarbonate können in bekannter Weise verzweigt sein, und zwar vorzugsweise durch den Einbau von 0,05 bis 2,0 mol-%, bezogen auf die Summe der eingesetzten Diphenole, an mindestens trifunktionellen Verbindungen, beispielsweise solchen mit drei oder mehr als drei phenolischen OH-Gruppen.

30

Als besonders geeignet haben sich Polycarbonate erwiesen, die relative Viskositäten  $\eta_{\text{rel}}$  von 1,10 bis 1,50, insbesondere von 1,25 bis 1,40 aufweisen. Dies entspricht mittleren Molekulargewichten  $M_w$  (Gewichtsmittelwert) von 10 000 bis 200 000, vorzugsweise von 20 000 bis 80 000 g/mol.

35

Die Diphenole der allgemeinen Formel sind an sich bekannt oder nach bekannten Verfahren herstellbar.



Die Herstellung der Polycarbonate kann beispielsweise durch Umsetzung der Diphenole mit Phosgen nach dem Phasengrenzflächenverfahren oder mit Phosgen nach dem Verfahren in homogener Phase (dem sogenannten Pyridinverfahren) erfolgen, wobei das jeweils einzustellende Molekulargewicht in bekannter Weise durch eine entsprechende Menge an bekannten Kettenabbrechern erzielt wird. (Bezüglich polydiorganosilo-

5 xloxanhaltigen Polycarbonaten siehe beispielsweise DE-OS 33 34 782).

Geeignete Kettenabbrecher sind beispielsweise Phenol, p-t-Butylphenol aber auch langkettige Alkylphenole wie 4-(1,3-Tetramethyl-butyl)-phenol, gemäß DE-

10 xOS 28 42 005 oder Monoalkylphenole oder Dialkylphenole mit insgesamt 8 bis 20 C-Atomen in den Alkylsubstituenten gemäß DE-A 35 06 472, wie p-Nonylphenyl, 3,5-di-t-Butylphenol, p-t-Octylphenol, p-Dodecylphenol, 2-(3,5-dimethyl-heptyl)-phenol und 4-(3,5-Dimethylheptyl)-phenol.

Halogenfreie Polycarbonate im Sinne der vorliegenden Erfindung bedeutet, daß die Polycarbonate aus halogenfreien Diphenolen, halogenfreien Kettenabbrechern und gegebenenfalls halogenfreien Verzweigern aufgebaut sind, wobei der Gehalt an untergeordneten ppm-Mengen an verseifbarem Chlor, resultierend beispielsweise aus der Herstellung der Polycarbonate mit Phosgen nach dem Phasengrenzflächenverfahren,

15 x  
20 xnicht als halogenhaltig im Sinne der Erfindung anzusehen ist. Derartige Polycarbonate mit ppm-Gehalten an verseifbarem Chlor sind halogenfreie Polycarbonate im Sinne vorliegender Erfindung.

Als weitere geeignete Komponenten A) seien amorphe Polyestercarbonate genannt, wobei Phosgen gegen aromatische Dicarbonsäureeinheiten wie Isophthalsäure und/oder Terephthalsäureeinheiten, bei der Herstellung ersetzt wurde. Für nähere Einzelheiten sei an dieser Stelle auf die EP-A 711 810 verwiesen.

25 x

Weitere geeignete Copolycarbonate mit Cycloalkylresten als Monomereinheiten sind in der EP-A 365 916 beschrieben.

30 x

Weiterhin kann Bisphenol A durch Bisphenol TMC ersetzt werden. Derartige Polycarbonate sind unter dem Warenzeichen APEC HT® der Firma Bayer erhältlich.

Als Komponente B) enthalten die erfindungsgemäßen Formmassen 0,01 bis 50, vorzugsweise 0,5 bis 20 und insbesondere 0,7 bis 10 Gew.-% eines hoch- oder hyperververzweigten Polycarbonates, mit einer OH-Zahl von 1 bis 600, vorzugsweise 10 bis 550 und insbesondere von 50 bis 550 mgKOH/g Polycarbonat (gemäß DIN 53240, Teil 2).

35 x

Unter hyperververzweigten Polycarbonaten B1) werden im Rahmen dieser Erfindung un- vernetzte Makromoleküle mit Hydroxyl- und Carbonatgruppen verstanden, die sowohl strukturell als auch molekular uneinheitlich sind. Sie können auf der einen Seite aus-

40 x

gehend von einem Zentralmolekül analog zu Dendrimeren, jedoch mit uneinheitlicher Kettenlänge der Äste aufgebaut sein. Sie können auf der anderen Seite auch linear, mit funktionellen Seitengruppen, aufgebaut sein oder aber, als Kombination der beiden Extreme, lineare und verzweigte Molekülteile aufweisen. Zur Definition von dendrimeren und hypervverzweigten Polymeren siehe auch P.J. Flory, J. Am. Chem. Soc. 1952, 74, 2718 und H. Frey et al., Chem. Eur. J. 2000, 6, No. 14, 2499.

Unter „hypervverzweigt“ wird im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung verstanden, dass der Verzweigungsgrad (Degree of Branching, DB), dass heißt die mittlere Anzahl dendritischer Verknüpfungen plus mittlere Anzahl der Endgruppen pro Molekül, 10 bis 99.9 %, bevorzugt 20 bis 99 %, besonders bevorzugt 20 – 95 % beträgt.

Unter „dendrimer“ wird im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung verstanden, daß der Verzweigungsgrad 99,9 - 100% beträgt. Zur Definition des „Degree of Branching“ siehe H. Frey et al., Acta Polym. 1997, 48, 30 und ist definiert als

$$DB = \frac{T+Z}{T+Z+L} \times 100\%,$$

(wobei T die mittlere Anzahl der terminalen Monomereinheiten, Z die mittlere Anzahl der verzweigten Monomereinheiten und L die mittlere Anzahl der linearen Monomereinheiten in den Makromolekülen der jeweiligen Stoffe bedeuten).

Vorzugsweise weist die Komponente B1) ein Zahlenmittel des Molekulargewichtes  $M_n$  von 100 bis 15000, vorzugsweise von 200 bis 12000 und insbesondere von 500 bis 10000 g/mol (GPC, Standard PMMA).

Die Glasübergangstemperatur  $T_g$  beträgt insbesondere von  $-80^\circ\text{C}$  bis  $+140^\circ\text{C}$ , vorzugsweise von  $-60^\circ\text{C}$  bis  $120^\circ\text{C}$  (gemäß DSC, DIN 53765).

Insbesondere beträgt die Viskosität (mPas) bei  $23^\circ\text{C}$  (gemäß DIN 53019) von 50 bis 200000, insbesondere von 100 bis 150000 und ganz besonders bevorzugt von 200 bis 100000.

Die Komponente B1) ist vorzugsweise erhältlich durch ein Verfahren, welches mindestens die folgenden Schritte umfasst:

a) Umsetzung mindestens eines organischen Carbonats (A) der allgemeinen Formel  $\text{RO}[(\text{CO})]_n\text{OR}$  mit mindestens einem aliphatischen, aliphatisch/aromatisch oder aromatischen Alkohol (B), welcher mindestens 3 OH-Gruppen aufweist, unter Eliminierung von Alkoholen ROH zu einem oder mehreren Kondensations-

5       produkten (K), wobei es sich bei R jeweils unabhängig voneinander um einen geradkettigen oder verzweigten aliphatischen, aromatisch/aliphatisch oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen handelt, und wobei die Reste R auch unter Bildung eines Ringes miteinander verbunden sein können und n eine ganze Zahl zwischen 1 und 5 darstellt, oder

ab)   Umsetzung von Phosgen, Diphosgen oder Triphosgen mit o.g. Alkohol (B) unter Chlorwasserstoffeliminierung

10       sowie

b)    intermolekulare Umsetzung der Kondensationsprodukte (K) zu einem hochfunktionalen, hoch- oder hypervverzweigten Polycarbonat,

15       wobei das Mengenverhältnis der OH-Gruppen zu den Carbonaten im Reaktionsgemisch so gewählt wird, dass die Kondensationsprodukte (K) im Mittel entweder eine Carbonatgruppe und mehr als eine OH-Gruppe oder eine OH-Gruppe und mehr als eine Carbonatgruppe aufweisen.

20       Als Ausgangsmaterial kann Phosgen, Diphosgen oder Triphosgen eingesetzt werden, wobei organische Carbonate bevorzugt sind.

Bei den Resten R der als Ausgangsmaterial eingesetzten organischen Carbonate (A) der allgemeinen Formel  $RO(CO)_nOR$  handelt es sich jeweils unabhängig voneinander  
25       um einen geradkettigen oder verzweigten aliphatischen, aromatisch/aliphatisch oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen handelt. Die beiden Reste R können auch unter Bildung eines Ringes miteinander verbunden sein. Bevorzugt handelt es sich um einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest und besonders bevorzugt um einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 5 C-Atomen, oder um  
30       einen substituierten oder unsubstituierten Phenylrest.

Insbesondere werden einfache Carbonate der Formel  $RO(CO)_nOR$  eingesetzt; n beträgt vorzugsweise 1 bis 3, insbesondere 1.

35       Dialkyl- oder Diarylcarbonate können zum Beispiel hergestellt werden aus der Reaktion von aliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Alkoholen, vorzugsweise Monoalkoholen mit Phosgen. Weiterhin können sie auch über oxidative Carbonylierung der Alkohole oder Phenole mittels CO in Gegenwart von Edelmetallen, Sauerstoff oder  $NO_x$  hergestellt werden. Zu Herstellmethoden von Diaryl- oder Dialkylcarbonaten siehe  
40       auch „Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry“, 6th Edition, 2000 Electronic Release, Verlag Wiley-VCH.

Beispiele geeigneter Carbonate umfassen aliphatische, aromatisch/aliphatische oder aromatische Carbonate wie Ethylencarbonat, 1,2- oder 1,3-Propylencarbonat, Diphenylcarbonat, Ditolylcarbonat, Dixylcarbonat, Dinaphthylcarbonat, Ethylphenylcarbonat, Dibenzylcarbonat, Dimethylcarbonat, Diethylcarbonat, Dipropylcarbonat, Dibutylcarbonat, Diisobutylcarbonat, Dipentylcarbonat, Dihexylcarbonat, Dicyclohexylcarbonat, Diheptylcarbonat, Dioctylcarbonat, Didecylcarbonat oder Didodecylcarbonat.

Beispiele für Carbonate, bei denen n größer 1 ist, umfassen Dialkyldicarbonat, wie Di(-t-butyl)dicarbonat oder Dialkyltricarbonat wie Di(-t-butyl)tricarbonat).

Bevorzugt werden aliphatische Carbonate eingesetzt, insbesondere solche, bei denen die Reste 1 bis 5 C-Atome umfassen, wie zum Beispiel Dimethylcarbonat, Diethylcarbonat, Dipropylcarbonat, Dibutylcarbonat oder Diisobutylcarbonat.

Die organischen Carbonate werden mit mindestens einem aliphatischen Alkohol (B), welcher mindestens 3 OH-Gruppen aufweist oder Gemischen zweier oder mehrerer verschiedener Alkohole umgesetzt.

Beispiele für Verbindungen mit mindestens drei OH-Gruppen umfassen Glycerin, Trimethylolmethan, Trimethylolethan, Trimethylolpropan, 1,2,4-Butantriol, Tris(hydroxymethyl)amin, Tris(hydroxyethyl)amin, Tris(hydroxypropyl)amin, Pentaerythrit, Diglycerin, Triglycerin, Polyglycerine, Bis(tri-methylolpropan), Tris(hydroxymethyl)isocyanurat, Tris(hydroxyethyl)isocyanurat, Phloroglucinol, Trihydroxytoluol, Trihydroxydimethylbenzol, Phloroglucide, Hexahydroxybenzol, 1,3,5-Benzoltrimethanol, 1,1,1-Tris(4'-hydroxyphenyl)methan, 1,1,1-Tris(4'-hydroxyphenyl)ethan, Bis(tri-methylolpropan) oder Zucker, wie zum Beispiel Glucose, tri- oder höherfunktionelle Polyetherole auf Basis tri- oder höherfunktioneller Alkohole und Ethylenoxid, Propylenoxid oder Butylenoxid, oder Polyesterole. Dabei sind Glycerin, Trimethylolethan, Trimethylolpropan, 1,2,4-Butantriol, Pentaerythrit, sowie deren Polyetherole auf Basis von Ethylenoxid oder Propylenoxid besonders bevorzugt.

Diese multifunktionellen Alkohole können auch in Mischung mit difunktionellen Alkoholen (B') eingesetzt werden, mit der Maßgabe, dass die mittlere OH-Funktionalität aller eingesetzten Alkohole zusammen größer als 2 ist. Beispiele geeigneter Verbindungen mit zwei OH-Gruppen umfassen Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, 1,2- und 1,3-Propandiol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol, Neopentylglykol, 1,2-, 1,3- und 1,4-Butandiol, 1,2-, 1,3- und 1,5-Pentandiol, Hexandiol, Cyclopentandiol, Cyclohexandiol, Cyclohexandimethanol, Bis(4-Hydroxycyclohexyl)methan, Bis(4-Hydroxycyclohexyl)ethan, 2,2-Bis(4-Hydroxycyclohexyl)propan, 1,1'-Bis(4-Hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan, Resorcin, Hydrochinon, 4,4'-Dihydroxyphenyl, Bis-(4-Bis(hydroxyphenyl)sulfid, Bis(4-Hydroxyphenyl)sulfon, Bis(hydroxymethyl)benzol, Bis(hydroxymethyl)toluol, Bis(p-hydroxyphenyl)methan, Bis(p-hydroxyphenyl)ethan, 2,2-Bis(p-

hydroxyphenyl)propan, 1,1-Bis(p-hydroxyphenyl)cyclohexan, Dihydroxybenzophenon, difunktionelle Polyetherpolyole auf Basis Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid oder deren Gemische, Polytetrahydrofuran, Polycaprolacton oder Polyesterole auf Basis von Diolen und Dicarbonsäuren.

5

Die Dirole dienen zur Feineinstellung der Eigenschaften des Polycarbonates. Falls difunktionelle Alkohole eingesetzt werden, wird das Verhältnis von difunktionellen Alkoholen (B') zu den mindestens trifunktionellen Alkoholen (B) vom Fachmann je nach den gewünschten Eigenschaften des Polycarbonates festgelegt. Im Regelfalle beträgt die Menge des oder der Alkohole (B') 0 bis 50 mol-% bezüglich der Gesamtmenge aller Alkohole (B) und (B') zusammen. Bevorzugt beträgt die Menge 0 bis 45 mol-%, besonders bevorzugt 0 bis 35 mol-% und ganz besonders bevorzugt 0 bis 30 mol-%.

10

Die Reaktion von Phosgen, Diphosgen oder Triphosgen mit dem Alkohol oder Alkoholgemisch erfolgt in der Regel unter Eliminierung von Chlorwasserstoff, die Reaktion der Carbonate mit dem Alkohol oder Alkoholgemisch zum erfindungsgemäßen hochfunktionellen hochverzweigten Polycarbonat erfolgt unter Eliminierung des monofunktionellen Alkohols oder Phenols aus dem Carbonat-Molekül.

15

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren gebildeten hochfunktionellen hochverzweigten Polycarbonate sind nach der Reaktion, also ohne weitere Modifikation, mit Hydroxylgruppen und/oder mit Carbonatgruppen terminiert. Sie lösen sich gut in verschiedenen Lösemitteln, zum Beispiel in Wasser, Alkoholen, wie Methanol, Ethanol, Butanol, Alkohol/Wasser-Mischungen, Aceton, 2-Butanon, Essigester, Butylacetat, Methoxypropylacetat, Methoxyethylacetat, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon, Ethylencarbonat oder Propylencarbonat.

25

Unter einem hochfunktionellen Polycarbonat ist im Rahmen dieser Erfindung ein Produkt zu verstehen, das neben den Carbonatgruppen, die das Polymergerüst bilden, end- oder seitenständig weiterhin mindestens drei, bevorzugt mindestens sechs, mehr bevorzugt mindestens zehn funktionelle Gruppen aufweist. Bei den funktionellen Gruppen handelt es sich um Carbonatgruppen und/oder um OH-Gruppen. Die Anzahl der end- oder seitenständigen funktionellen Gruppen ist prinzipiell nach oben nicht beschränkt, jedoch können Produkte mit sehr hoher Anzahl funktioneller Gruppen unerwünschte Eigenschaften, wie beispielsweise hohe Viskosität oder schlechte Löslichkeit, aufweisen. Die hochfunktionellen Polycarbonate der vorliegenden Erfindung weisen zumeist nicht mehr als 500 end- oder seitenständige funktionelle Gruppen, bevorzugt nicht mehr als 100 end oder seitenständige funktionelle Gruppen auf.

30

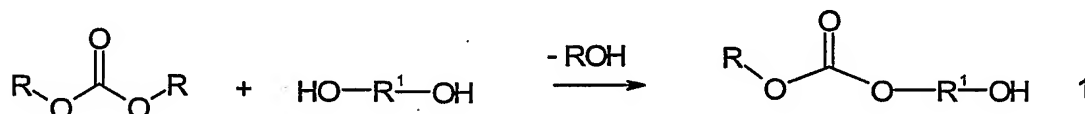
35

Bei der Herstellung der hochfunktionellen Polycarbonate B1) ist es notwendig, das Verhältnis von den OH-Gruppen enthaltenden Verbindungen zu Phosgen oder Carbonat so einzustellen, dass das resultierende einfachste Kondensationsprodukt (im weite-

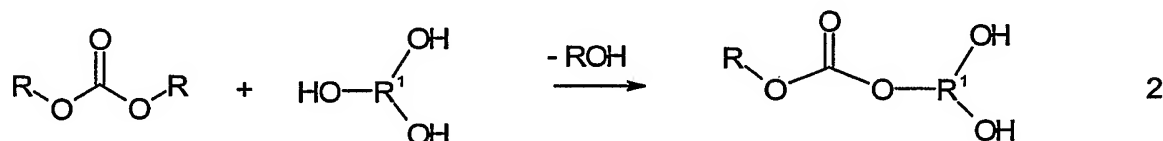
40

ren Kondensationsprodukt (K) genannt) im Mittel entweder eine Carbonatgruppe oder Carbamoylgruppe und mehr als eine OH-Gruppe oder eine OH-Gruppe und mehr als eine Carbonatgruppe oder Carbamoylgruppe enthält. Die einfachste Struktur des Kondensationsproduktes (K) aus einem Carbonat (A) und einem Di- oder Polyalkohol (B) ergibt dabei die Anordnung  $XY_n$  oder  $Y_nX$ , wobei X eine Carbonatgruppe, Y eine Hydroxyl-Gruppe und n in der Regel eine Zahl zwischen 1 und 6, vorzugsweise zwischen 1 und 4, besonders bevorzugt zwischen 1 und 3 darstellt. Die reaktive Gruppe, die dabei als einzelne Gruppe resultiert, wird im folgenden generell „fokale Gruppe“ genannt.

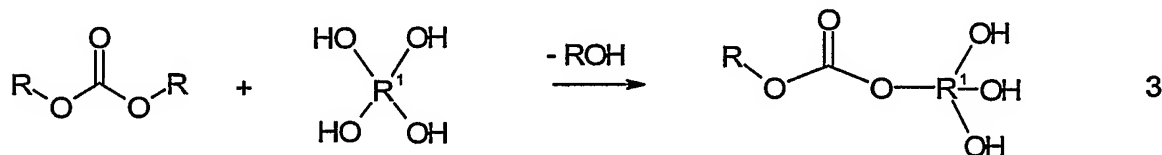
Liegt beispielsweise bei der Herstellung des einfachsten Kondensationsproduktes (K) aus einem Carbonat und einem zweiwertigen Alkohol das Umsetzungsverhältnis bei 1:1, so resultiert im Mittel ein Molekül des Typs XY, veranschaulicht durch die allgemeine Formel 1.



Bei der Herstellung des Kondensationsproduktes (K) aus einem Carbonat und einem dreiwertigen Alkohol bei einem Umsetzungsverhältnis von 1 : 1 resultiert im Mittel ein Molekül des Typs  $XY_2$ , veranschaulicht durch die allgemeine Formel 2. Fokale Gruppe ist hier eine Carbonatgruppe.

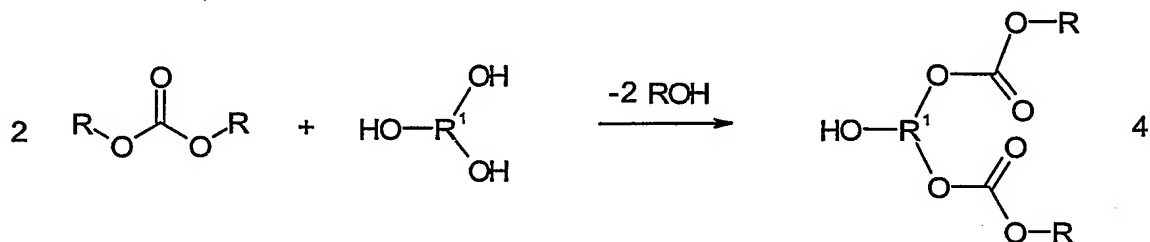


Bei der Herstellung des Kondensationsproduktes (K) aus einem Carbonat und einem vierwertigen Alkohol ebenfalls mit dem Umsetzungsverhältnis 1 : 1 resultiert im Mittel ein Molekül des Typs  $XY_3$ , veranschaulicht durch die allgemeine Formel 3. Fokale Gruppe ist hier eine Carbonatgruppe.

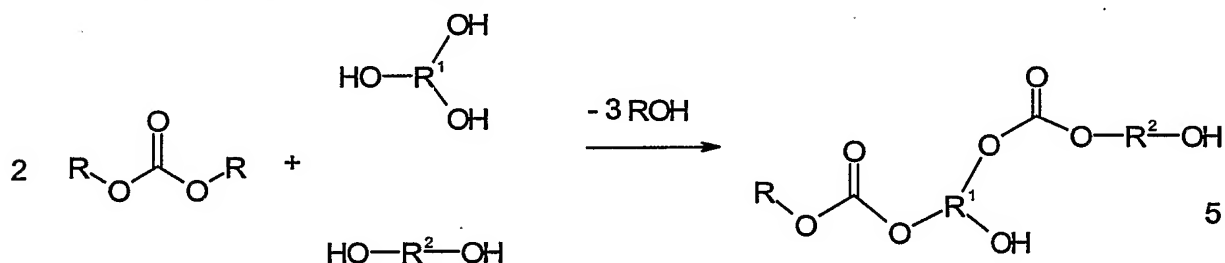


In den Formeln 1 bis 3 hat R die eingangs definierte Bedeutung und  $R^1$  steht für einen aliphatischen oder aromatischen Rest.

- Weiterhin kann die Herstellung des Kondensationsprodukts (K) zum Beispiel auch aus einem Carbonat und einem dreiwertigen Alkohol, veranschaulicht durch die allgemeine Formel 4, erfolgen, wobei das Umsetzungsverhältnis bei molar 2:1 liegt. Hier resultiert im Mittel ein Molekül des Typs  $X_2Y$ , fokale Gruppe ist hier eine OH-Gruppe. In der
- 5 Formel 4 haben R und  $R^1$  die gleiche Bedeutung wie in den Formeln 1 bis 3.



- Werden zu den Komponenten zusätzlich difunktionelle Verbindungen, z.B. ein Dicarboxonat oder ein Diol gegeben, so bewirkt dies eine Verlängerung der Ketten, wie beispielsweise in der allgemeinen Formel 5 veranschaulicht. Es resultiert wieder im Mittel
- 10 ein Molekül des Typs  $XY_2$ , fokale Gruppe ist eine Carbonatgruppe.



- In Formel 5 bedeutet  $R^2$  einen organischen, bevorzugt aliphatischen Rest, R und  $R^1$  sind wie vorstehend beschrieben definiert.
- 15 Es können auch mehrere Kondensationsprodukte (K) zur Synthese eingesetzt werden. Hierbei können einerseits mehrere Alkohole beziehungsweise mehrere Carbonate eingesetzt werden. Weiterhin lassen sich durch die Wahl des Verhältnisses der eingesetzten Alkohole und der Carbonate bzw. der Phosgene Mischungen verschiedener Kondensationsprodukte unterschiedlicher Struktur erhalten. Dies sei am Beispiel der Um-
- 20 setzung eines Carbonates mit einem dreiwertigen Alkohol beispielhaft erläutert. Setzt man die Ausgangsprodukte im Verhältnis 1:1 ein, wie in (II) dargestellt, so erhält man ein Molekül  $XY_2$ . Setzt man die Ausgangsprodukte im Verhältnis 2:1 ein, wie in (IV) dargestellt, so erhält man ein Molekül  $X_2Y$ . Bei einem Verhältnis zwischen 1:1 und 2:1 erhält man eine Mischung von Molekülen  $XY_2$  und  $X_2Y$ .

25

Die beispielhaft in den Formeln 1 – 5 beschriebenen einfachen Kondensationsprodukte (K) reagieren erfindungsgemäß bevorzugt intermolekular unter Bildung von hochfunktionalen Polykondensationsprodukten, im folgenden Polykondensationsprodukte (P) genannt. Die Umsetzung zum Kondensationsprodukt (K) und zum Polykondensations-

produkt (P) erfolgt üblicherweise bei einer Temperatur von 0 bis 250 °C, bevorzugt bei 60 bis 160°C in Substanz oder in Lösung. Dabei können allgemein alle Lösungsmittel verwendet werden, die gegenüber den jeweiligen Edukten inert sind. Bevorzugt verwendet werden organische Lösungsmittel, wie zum Beispiel Decan, Dodecan, Benzol, Toluol, Chlorbenzol, Xylol, Dimethylformamid, Dimethylacetamid oder Solventnaphtha.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Kondensationsreaktion in Substanz durchgeführt. Der bei der Reaktion freiwerdende monofunktionelle Alkohol ROH oder das Phenol, kann zur Beschleunigung der Reaktion destillativ, gegebenenfalls bei vermindertem Druck, aus dem Reaktionsgleichgewicht entfernt werden.

Falls Abdestillieren vorgesehen ist, ist es regelmäßig empfehlenswert, solche Carbonate einzusetzen, welche bei der Umsetzung Alkohole ROH mit einem Siedepunkt von weniger als 140°C freisetzen.

Zur Beschleunigung der Reaktion können auch Katalysatoren oder Katalysatorgemische zugegeben werden. Geeignete Katalysatoren sind Verbindungen, die zum Veresterungs- oder Umesterungsreaktionen katalysieren, zum Beispiel Alkalihydroxide, Alkalicarbonate, Alkalihydrogencarbonate, vorzugsweise des Natriums, Kaliums oder Cäsiums, tertiäre Amine, Guanidine, Ammoniumverbindungen, Phosphoniumverbindungen, Aluminium-, Zinn-, Zink-, Titan-, Zirkon- oder Wismut-organische Verbindungen, weiterhin sogenannte Doppelmetallcyanid (DMC)-Katalysatoren, wie zum Beispiel in der DE 10138216 oder in der DE 10147712 beschrieben.

Vorzugsweise werden Kaliumhydroxid, Kaliumcarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicyclononen (DBN), Diazabicycloundecen (DBU), Imidazole, wie Imidazol, 1-Methylimidazol oder 1,2-Dimethylimidazol, Titan-tetrabutylat, Titan-tetraisopropylat, Dibutylzinnoxid, Dibutylzinn-dilaurat, Zinndioctoat, Zirkonacetylcetonat oder Gemische davon eingesetzt.

Die Zugabe des Katalysators erfolgt im allgemeinen in einer Menge von 50 bis 10000, bevorzugt von 100 bis 5000 Gew. ppm bezogen auf die Menge des eingesetzten Alkohols oder Alkoholgemisches.

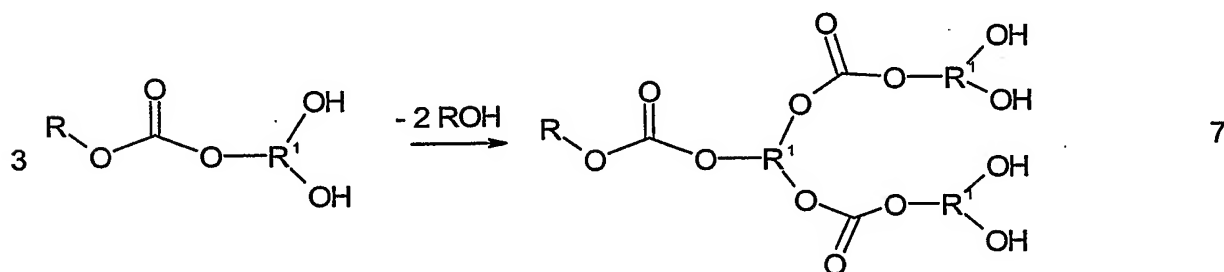
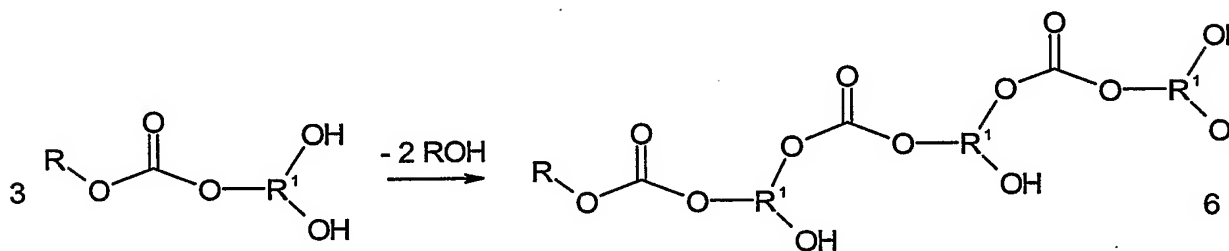
Ferner ist es auch möglich, sowohl durch Zugabe des geeigneten Katalysators, als auch durch Wahl einer geeigneten Temperatur die intermolekulare Polykondensationsreaktion zu steuern. Weiterhin lässt sich über die Zusammensetzung der Ausgangskomponenten und über die Verweilzeit das mittlere Molekulargewicht des Polymeren (P) einstellen.



Die Kondensationsprodukte (K) bzw. die Polykondensationsprodukte (P), die bei erhöhter Temperatur hergestellt wurden, sind bei Raumtemperatur üblicherweise über einen längeren Zeitraum stabil.

- 5 Aufgrund der Beschaffenheit der Kondensationsprodukte (K) ist es möglich, daß aus der Kondensationsreaktion Polykondensationsprodukte (P) mit unterschiedlichen Strukturen resultieren können, die Verzweigungen, aber keine Vernetzungen aufweisen. Ferner weisen die Polykondensationsprodukte (P) im Idealfall entweder eine Carbonatgruppe als fokale Gruppe und mehr als zwei OH-Gruppen oder aber eine OH-Gruppe als fokale Gruppe und mehr als zwei Carbonatgruppen auf. Die Anzahl der reaktiven Gruppen ergibt sich dabei aus der Beschaffenheit der eingesetzten Kondensationsprodukte (K) und dem Polykondensationsgrad.

- 15 Beispielsweise kann ein Kondensationsprodukt (K) gemäß der allgemeinen Formel 2 durch dreifache intermolekulare Kondensation zu zwei verschiedenen Polykondensationsprodukten (P), die in den allgemeinen Formeln 6 und 7 wiedergegeben werden, reagieren.



- 20 In Formel 6 und 7 sind R und R' wie vorstehend definiert.

- Zum Abbruch der intermolekularen Polykondensationsreaktion gibt es verschiedene Möglichkeiten. Beispielsweise kann die Temperatur auf einen Bereich abgesenkt werden, in dem die Reaktion zum Stillstand kommt und das Produkt (K) oder das Polykondensationsprodukt (P) lagerstabil ist.
- 25

Weiterhin kann man den Katalysator deaktivieren, bei basischen z.B. durch Zugabe von Lewissäuren oder Protonensäuren.

5 In einer weiteren Ausführungsform kann, sobald aufgrund der intermolekularen Reaktion des Kondensationsproduktes (K) ein Polykondensationsprodukt (P) mit gewünschten Polykondensationsgrad vorliegt, dem Produkt (P) zum Abbruch der Reaktion ein Produkt mit gegenüber der fokalen Gruppe von (P) reaktiven Gruppen zugesetzt werden. So kann bei einer Carbonatgruppe als fokaler Gruppe zum Beispiel ein Mono-, Di- oder Polyamin zugegeben werden. Bei einer Hydroxylgruppe als fokaler Gruppe kann 10 dem Produkt (P) beispielsweise ein Mono-, Di- oder Polyisocyanat, eine Epoxydgruppen enthaltende Verbindung oder ein mit OH-Gruppen reaktives Säurederivat zugegeben werden.

15 Die Herstellung der erfindungsgemäßen hochfunktionellen Polycarbonate erfolgt zu meist in einem Druckbereich von 0,1 mbar bis 20 bar, bevorzugt bei 1 mbar bis 5 bar, in Reaktoren oder Reaktorkaskaden, die im Batchbetrieb, halbkontinuierlich oder kontinuierlich betrieben werden.

20 Durch die vorgenannte Einstellung der Reaktionsbedingungen und gegebenenfalls durch die Wahl des geeigneten Lösemittels können die erfindungsgemäßen Produkte nach der Herstellung ohne weitere Reinigung weiterverarbeitet werden.

25 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird das Produkt gestrippt, das heißt, von niedermolekularen, flüchtigen Verbindungen befreit. Dazu kann nach Erreichen des gewünschten Umsatzgrades der Katalysator optional deaktiviert und die niedermolekularen flüchtigen Bestandteile, z.B. Monoalkohole, Phenole, Carbonate, Chlorwasserstoff oder leichtflüchtige oligomere oder cyclische Verbindungen destillativ, gegebenenfalls unter Einleitung eines Gases, vorzugsweise Stickstoff, Kohlendioxid oder Luft, 30 gegebenenfalls bei vermindertem Druck, entfernt werden.

35 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform können die erfindungsgemäßen Polycarbonate neben den bereits durch die Reaktion erhaltenden funktionellen Gruppen weitere funktionelle Gruppen erhalten. Die Funktionalisierung kann dabei während des Molekulargewichtsaufbaus oder auch nachträglich, d.h. nach Beendigung der eigentlichen Polykondensation erfolgen.

40 Gibt man vor oder während des Molekulargewichtsaufbaus Komponenten zu, die neben Hydroxyl- oder Carbonatgruppen weitere funktionelle Gruppen oder funktionelle Elemente besitzen, so erhält man ein Polycarbonat-Polymer mit statistisch verteilten von den Carbonat- oder Hydroxylgruppen verschiedenen Funktionalitäten.

- Derartige Effekte lassen sich zum Beispiel durch Zusatz von Verbindungen während der Polykondensation erzielen, die neben Hydroxylgruppen, Carbonatgruppen oder Carbamoylgruppen weitere funktionelle Gruppen oder funktionelle Elemente, wie Mercaptogruppen, primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppen, Ethergruppen, Derivate von Carbonsäuren, Derivate von Sulfonsäuren, Derivate von Phosphonsäuren, Silangruppen, Siloxangruppen, Arylreste oder langkettige Alkylreste tragen. Zur Modifikation mittels Carbamat-Gruppen lassen sich beispielsweise Ethanolamin, Propanolamin, Isopropanolamin, 2-(Butylamino)ethanol, 2-(Cyclohexylamino)ethanol, 2-Amino-1-butanol, 2-(2'-Amino-ethoxy)ethanol oder höhere Alkoxylierungsprodukte des Ammoniaks, 4-Hydroxy-piperidin, 1-Hydroxyethylpiperazin, Diethanolamin, Dipropanolamin, Diisopropanolamin, Tris(hydroxymethyl)aminomethan, Tris(hydroxyethyl)aminomethan, Ethylen-diamin, Propylendiamin, Hexamethylendiamin oder Isophorondiamin verwenden.
- Für die Modifikation mit Mercaptogruppen lässt sich zum Beispiel Mercaptoethanol einsetzen. Tertiäre Aminogruppen lassen sich zum Beispiel durch Einbau von N-Methyldiethanolamin, N-Methyldipropanolamin oder N,N-Dimethylethanolamin erzeugen. Ethergruppen können zum Beispiel durch Einkondensation von di- oder höherfunktionellen Polyetherolen generiert werden. Durch Reaktion mit langkettigen Alkandiolen lassen sich langkettige Alkylreste einbringen, die Reaktion mit Alkyl- oder Aryldiisocyanaten generiert Alkyl-, Aryl- und Urethangruppen oder Harnstoffgruppen aufweisende Polycarbonate.
- Durch Zugabe von Dicarbonsäuren, Tricarbonsäuren, z.B. Terephthalsäuredimethylester oder Tricarbonsäureester lassen sich Estergruppen erzeugen.
- Eine nachträgliche Funktionalisierung kann man erhalten, indem das erhaltene hochfunktionelle, hoch- oder hyperverzweigte Polycarbonat in einem zusätzlichen Verfahrensschritt (Schritt c)) mit einem geeigneten Funktionalisierungsreagenz, welches mit den OH- und/oder Carbonat-Gruppen oder Carbamoylgruppen des Polycarbonates reagieren kann, umgesetzt.
- Hydroxylgruppen enthaltende hochfunktionelle, hoch oder hyperverzweigte Polycarbonate können zum Beispiel durch Zugabe von Säuregruppen- oder Isocyanatgruppen enthaltenden Molekülen modifiziert werden. Beispielsweise lassen sich Säuregruppen enthaltende Polycarbonate durch Umsetzung mit Anhydridgruppen enthaltenden Verbindungen erhalten.
- Weiterhin können Hydroxylgruppen enthaltende hochfunktionelle Polycarbonate auch durch Umsetzung mit Alkylenoxiden, zum Beispiel Ethylenoxid, Propylenoxid oder Butylenoxid, in hochfunktionelle Polycarbonat-Polyetherpolyole überführt werden.

Ein großer Vorteil des Verfahren liegt in seiner Wirtschaftlichkeit. Sowohl die Umsetzung zu einem Kondensationsprodukt (K) oder Polykondensationsprodukt (P) als auch die Reaktion von (K) oder (P) zu Polycarbonaten mit anderen funktionellen Gruppen oder Elementen kann in einer Reaktionsvorrichtung erfolgen, was technisch und wirtschaftlich vorteilhaft ist.

Als Komponente C) können die erfindungsgemäßen Formmassen 0 bis 60, insbesondere bis zu 50 Gew.-% weiterer Zusatzstoffe und Verarbeitungshilfsmittel enthalten, welche verschieden von B) sind.

Als Komponente C) können die erfindungsgemäßen Formmassen 0 bis 5, vorzugsweise 0,05 bis 3 und insbesondere 0,1 bis 2 Gew.-% mindestens eines Esters oder Amids gesättigter oder ungesättigter aliphatischer Carbonsäuren mit 10 bis 40, bevorzugt 16 bis 22 C-Atomen mit aliphatischen gesättigten Alkoholen oder Aminen mit 2 bis 40, vorzugsweise 2 bis 6 C-Atomen enthalten.

Die Carbonsäuren können 1- oder 2-wertig sein. Als Beispiele seien Pelargonsäure, Palmitinsäure, Laurinsäure, Margarinsäure, Dodecandisäure, Behensäure und besonders bevorzugt Stearinsäure, Caprinsäure sowie Montansäure (Mischung von Fettsäuren mit 30 bis 40 C-Atomen) genannt.

Die aliphatischen Alkohole können 1- bis 4-wertig sein. Beispiele für Alkohole sind n-Butanol, n-Octanol, Stearylalkohol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Neopentylglykol, Pentaerythrit, wobei Glycerin und Pentaerythrit bevorzugt sind.

Die aliphatischen Amine können 1- bis 3-wertig sein. Beispiele hierfür sind Stearylamin, Ethylendiamin, Propylendiamin, Hexamethylendiamin, Di(6-Aminohexyl)amin, wobei Ethylendiamin und Hexamethylendiamin besonders bevorzugt sind. Bevorzugte Ester oder Amide sind entsprechend Glycerindistearat, Glycerintristearat, Ethylendiamindistearat, Glycerinmonopalmitrat, Glycerintrilaurat, Glycerinmonobehenat und Pentaerythrittristearat.

Es können auch Mischungen verschiedener Ester oder Amide oder Ester mit Amidin in Kombination eingesetzt werden, wobei das Mischungsverhältnis beliebig ist.

Weitere übliche Zusatzstoffe C) sind beispielsweise in Mengen bis zu 40, vorzugsweise bis zu 30 Gew.-% kautschukelastische Polymerisate (oft auch als Schlagzähmodifizier, Elastomere oder Kautschuke bezeichnet).

Ganz allgemein handelt es sich dabei um Copolymerisate die bevorzugt aus mindestens zwei der folgenden Monomeren aufgebaut sind: Ethylen, Propylen, Butadien, Iso-

buten, Isopren, Chloropren, Vinylacetat, Styrol, Acrylnitril und Acryl- bzw. Methacrylsäureester mit 1 bis 18 C-Atomen in der Alkoholkomponente.

Derartige Polymere werden z.B. in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. 14/1 (Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961). Seiten 392 bis 406 und in der Monographie von C.B. Bucknall, "Toughened Plastics" (Applied Science Publishers, London, 1977) beschrieben.

Im folgenden werden einige bevorzugte Arten solcher Elastomere vorgestellt.

10

Bevorzugte Arten von solchen Elastomeren sind die sog. Ethylen-Propylen (EPM) bzw. Ethylen-Propylen-Dien-(EPDM)-Kautschuke.

15

EPM-Kautschuke haben im allgemeinen praktisch keine Doppelbindungen mehr, während EPDM-Kautschuke 1 bis 20 Doppelbindungen/100 C-Atome aufweisen können.

20

Als Dien-Monomere für EPDM-Kautschuke seien beispielsweise konjugierte Diene wie Isopren und Butadien, nicht-konjugierte Diene mit 5 bis 25 C-Atomen wie Penta-1,4-dien, Hexa-1,4-dien, Hexa-1,5-dien, 2,5-Dimethylhexa-1,5-dien und Octa-1,4-dien, cyclische Diene wie Cyclopentadien, Cyclohexadiene, Cyclooctadiene und Dicyclopentadien sowie Alkenylnorbornene wie 5-Ethyliden-2-norbornen, 5-Butyliden-2-norbornen, 2-Methyl-5-norbornen, 2-Isopropenyl-5-norbornen und Tricyclocodiene wie 3-Methyltricyclo(5.2.1.0.2.6)-3,8-decadien oder deren Mischungen genannt. Bevorzugt werden Hexa-1,5-dien, 5-Ethylidennorbornen und Dicyclopentadien. Der Diengehalt der EPDM-Kautschuke beträgt vorzugsweise 0,5 bis 50, insbesondere 1 bis 8 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Kautschuks.

25

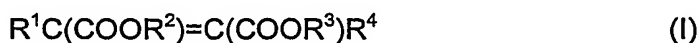
30

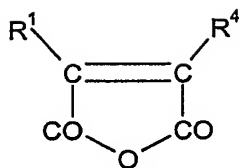
EPM- bzw. EPDM-Kautschuke können vorzugsweise auch mit reaktiven Carbonsäuren oder deren Derivaten gepfropft sein. Hier seien z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure und deren Derivate, z.B. Glycidyl(meth)acrylat, sowie Maleinsäureanhydrid genannt.

35

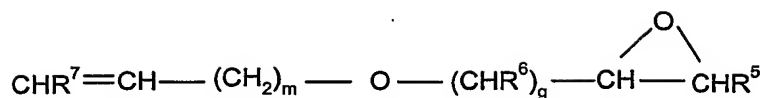
Eine weitere Gruppe bevorzugter Kautschuke sind Copolymere des Ethylens mit Acrylsäure und/oder Methacrylsäure und/oder den Estern dieser Säuren. Zusätzlich können die Kautschuke noch Dicarbonsäuren wie Maleinsäure und Fumarsäure oder Derivate dieser Säuren, z.B. Ester und Anhydride, und/oder Epoxy-Gruppen enthaltende Monomere enthalten. Diese Dicarbonsäurederivate bzw. Epoxygruppen enthaltende Monomere werden vorzugsweise durch Zugabe von Dicarbonsäure- bzw. Epoxygruppen enthaltenden Monomeren der allgemeinen Formeln I oder II oder III oder IV zum Monomerengemisch in den Kautschuk eingebaut

40

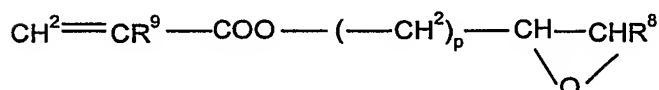




(II)



(III)



(IV)

wobei R¹ bis R⁹ Wasserstoff oder Alkylgruppen mit 1 bis 6 C-Atomen darstellen und m eine ganze Zahl von 0 bis 20, g eine ganze Zahl von 0 bis 10 und p eine ganze Zahl von 0 bis 5 ist

5

Vorzugsweise bedeuten die Reste R¹ bis R⁹ Wasserstoff, wobei m für 0 oder 1 und g für 1 steht. Die entsprechenden Verbindungen sind Maleinsäure, Fumarsäure, Maleinsäureanhydrid, Allylglycidylether und Vinylglycidylether.

- 10 Bevorzugte Verbindungen der Formeln I, II und IV sind Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid und Epoxygruppen-enthaltende Ester der Acrylsäure und/oder Methacrylsäure, wie Glycidylacrylat, Glycidylmethacrylat und die Ester mit tertiären Alkoholen, wie t-Butylacrylat. Letztere weisen zwar keine freien Carboxylgruppen auf, kommen in ihrem Verhalten aber den freien Säuren nahe und werden deshalb als Monomere mit latenten
- 15 Carboxylgruppen bezeichnet.

Vorteilhaft bestehen die Copolymeren aus 50 bis 98 Gew.-% Ethylen, 0,1 bis 20 Gew.-% Epoxygruppen enthaltenden Monomeren und/oder Methacrylsäure und/oder Säureanhydridgruppen enthaltenden Monomeren sowie der restlichen Menge

20 an (Meth)acrylsäureestern.

Besonders bevorzugt sind Copolymerisate aus

50 bis 98, insbesondere 55 bis 95 Gew.-% Ethylen,

25

0,1 bis 40, insbesondere 0,3 bis 20 Gew.-% Glycidylacrylat und/oder Glycidylmethacrylat, (Meth)acrylsäure und/oder Maleinsäureanhydrid, und

1 bis 45, insbesondere 10 bis 40 Gew.-% n-Butylacrylat und/oder 2-Ethylhexylacrylat.

5 Weitere bevorzugte Ester der Acryl- und/oder Methacrylsäure sind die Methyl-, Ethyl-, Propyl- und i- bzw. t-Butylester.

Daneben können auch Vinylester und Vinylether als Comonomere eingesetzt werden.

10 Die vorstehend beschriebenen Ethylencopolymeren können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden, vorzugsweise durch statistische Copolymerisation unter hohem Druck und erhöhter Temperatur. Entsprechende Verfahren sind allgemein bekannt.

15 Bevorzugte Elastomere sind auch Emulsionspolymerisate, deren Herstellung z.B. bei Blackley in der Monographie "Emulsion Polymerization" beschrieben wird. Die verwendbaren Emulgatoren und Katalystoren sind an sich bekannt.

20 Grundsätzlich können homogen aufgebaute Elastomere oder aber solche mit einem Schalen Aufbau eingesetzt werden. Der schalenartige Aufbau wird durch die Zugabereihenfolge der einzelnen Monomeren bestimmt; auch die Morphologie der Polymeren wird von dieser Zugabereihenfolge beeinflusst.

25 Nur stellvertretend seien hier als Monomere für die Herstellung des Kautschukteils der Elastomeren Acrylate wie z.B. n-Butylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat, entsprechende Methacrylate, Butadien und Isopren sowie deren Mischungen genannt. Diese Monomeren können mit weiteren Monomeren wie z.B. Styrol, Acrylnitril, Vinylethern und weiteren Acrylaten oder Methacrylaten wie Methylmethacrylat, Methylacrylat, Ethylacrylat und Propylacrylat copolymerisiert werden.

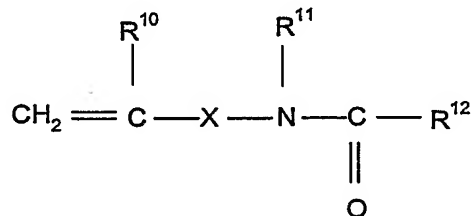
30 Die Weich- oder Kautschukphase (mit einer Glasübergangstemperatur von unter 0°C) der Elastomeren kann den Kern, die äußere Hülle oder eine mittlere Schale (bei Elastomeren mit mehr als zweischaligem Aufbau) darstellen; bei mehrschaligen Elastomeren können auch mehrere Schalen aus einer Kautschukphase bestehen.

35 Sind neben der Kautschukphase noch eine oder mehrere Hartkomponenten (mit Glasübergangstemperaturen von mehr als 20°C) am Aufbau des Elastomeren beteiligt, so werden diese im allgemeinen durch Polymerisation von Styrol, Acrylnitril, Methacrylnitril,  $\alpha$ -Methylstyrol, p-Methylstyrol, Acrylsäureestern und Methacrylsäureestern wie Methylacrylat, Ethylacrylat und Methylmethacrylat als Hauptmonomeren hergestellt.

40 Daneben können auch hier geringere Anteile an weiteren Comonomeren eingesetzt werden.

In einigen Fällen hat es sich als vorteilhaft herausgestellt, Emulsionspolymerisate einzusetzen, die an der Oberfläche reaktive Gruppen aufweisen. Derartige Gruppen sind z.B. Epoxy-, Carboxyl-, latente Carboxyl-, Amino- oder Amidgruppen sowie funktionelle Gruppen, die durch Mitverwendung von Monomeren der allgemeinen Formel

5



eingeführt werden können,

wobei die Substituenten folgende Bedeutung haben können:

10

$\text{R}^{10}$  Wasserstoff oder eine  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ -Alkylgruppe,

$\text{R}^{11}$  Wasserstoff, eine  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_8$ -Alkylgruppe oder eine Arylgruppe, insbesondere Phenyl,

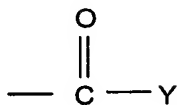
15

$\text{R}^{12}$  Wasserstoff, eine  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_{10}$ -Alkyl-, eine  $\text{C}_6$ - bis  $\text{C}_{12}$ -Arylgruppe oder  $-\text{OR}^{13}$

$\text{R}^{13}$  eine  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_8$ -Alkyl- oder  $\text{C}_6$ - bis  $\text{C}_{12}$ -Arylgruppe, die gegebenenfalls mit O- oder N-haltigen Gruppen substituiert sein können,

20

X eine chemische Bindung, eine  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_{10}$ -Alkylen- oder  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{12}$ -Arylengruppe oder



Y O-Z oder NH-Z und

25

Z eine  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_{10}$ -Alkylen- oder  $\text{C}_6$ - bis  $\text{C}_{12}$ -Arylengruppe.

Auch die in der EP-A 208 187 beschriebenen Pfropfmonomeren sind zur Einführung reaktiver Gruppen an der Oberfläche geeignet.

30

Als weitere Beispiele seien noch Acrylamid, Methacrylamid und substituierte Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure wie (N-t-Butylamino)-ethylmethacrylat, (N,N-



Dimethylamino)ethylacrylat, (N,N-Dimethylamino)-methyacrylat und (N,N-Diethylamino)ethylacrylat genannt.

5 Weiterhin können die Teilchen der Kautschukphase auch vernetzt sein. Als Vernetzer wirkende Monomere sind beispielsweise Buta-1,3-dien, Divinylbenzol, Diallylphthalat und Dihydrodicyclopentadienylacrylat sowie die in der EP-A 50 265 beschriebenen Verbindungen.

10 Ferner können auch sogenannten pfropfvernetzende Monomere (graft-linking monomers) verwendet werden, d.h. Monomere mit zwei oder mehr polymerisierbaren Doppelbindungen, die bei der Polymerisation mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten reagieren. Vorzugsweise werden solche Verbindungen verwendet, in denen mindestens eine reaktive Gruppe mit etwa gleicher Geschwindigkeit wie die übrigen Monomeren polymerisiert, während die andere reaktive Gruppe (oder reaktive Gruppen) z.B. deutlich langsamer polymerisiert (polymerisieren). Die unterschiedlichen Polymerisationsgeschwindigkeiten bringen einen bestimmten Anteil an ungesättigten Doppelbindungen im Kautschuk mit sich. Wird anschließend auf einen solchen Kautschuk eine weitere Phase aufgepfropft, so reagieren die im Kautschuk vorhandenen Doppelbindungen zumindest teilweise mit den Pfropfmonomeren unter Ausbildung von chemischen Bindungen, d.h. die aufgepfropfte Phase ist zumindest teilweise über chemische Bindungen mit der Pfropfgrundlage verknüpft.

25 Beispiele für solche pfropfvernetzende Monomere sind Allylgruppen enthaltende Monomere, insbesondere Allylester von ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren wie Allylacrylat, Allylmethacrylat, Diallylmaleat, Diallylfumarat, Diallylitaconat oder die entsprechenden Monoallylverbindungen dieser Dicarbonsäuren. Daneben gibt es eine Vielzahl weiterer geeigneter pfropfvernetzender Monomere; für nähere Einzelheiten sei hier beispielsweise auf die US-PS 4 148 846 verwiesen.

30 Im allgemeinen beträgt der Anteil dieser vernetzenden Monomeren an dem schlagzäh modifizierenden Polymer bis zu 5 Gew.-%, vorzugsweise nicht mehr als 3 Gew.-%, bezogen auf das schlagzäh modifizierende Polymere.

35 Nachfolgend seien einige bevorzugte Emulsionspolymerisate aufgeführt. Zunächst sind hier Pfropfpolymerisate mit einem Kern und mindestens einer äußeren Schale zu nennen, die folgenden Aufbau haben:

Typ	Monomere für den Kern	Monomere für die Hülle
I	Buta-1,3-dien, Isopren, n-Butylacrylat, Ethylhexylacrylat oder deren Mischungen	Styrol, Acrylnitril, Methylmethacrylat
II	wie I aber unter Mitverwendung von Vernetzern	wie I
III	wie I oder II	n-Butylacrylat, Ethylacrylat, Methylacrylat, Buta-1,3-dien, Isopren, Ethylhexylacrylat
IV	wie I oder II	wie I oder III aber unter Mitverwendung von Monomeren mit reaktiven Gruppen wie hierin beschrieben
V	Styrol, Acrylnitril, Methylmethacrylat oder deren Mischungen	erste Hülle aus Monomeren wie unter I und II für den Kern beschrieben zweite Hülle wie unter I oder IV für die Hülle beschrieben

- 5 Diese Pffropfpolymerisate, insbesondere ABS- und/oder ASA-Polymere in Mengen bis zu 40 Gew.-%, werden vorzugsweise zur Schlagzähmodifizierung von PBT, gegebenenfalls in Mischung mit bis zu 40 Gew.-% Polyethylenterephthalat eingesetzt. Entsprechende Blend-Produkte sind unter dem Warenzeichen Ultradur®S (ehemals Ultrablend®S der BASF AG) erhältlich.

- 10 Anstelle von Pffropfpolymerisaten mit einem mehrschaligen Aufbau können auch homogene, d.h. einschalige Elastomere aus Buta-1,3-dien, Isopren und n-Butylacrylat oder deren Copolymeren eingesetzt werden. Auch diese Produkte können durch Mitverwendung von vernetzenden Monomeren oder Monomeren mit reaktiven Gruppen hergestellt werden.

- 15 Beispiele für bevorzugte Emulsionspolymerisate sind n-Butylacrylat/(Meth)acrylsäure-Copolymere, n-Butylacrylat/Glycidylacrylat- oder n-Butylacrylat/Glycidylmethacrylat-Copolymere, Pffropfpolymerisate mit einem inneren Kern aus n-Butylacrylat oder auf Butadienbasis und einer äußeren Hülle aus den vorstehend genannten Copolymeren und Copolymere von Ethylen mit Comonomeren, die reaktive Gruppen liefern.

20

Die beschriebenen Elastomere können auch nach anderen üblichen Verfahren, z.B. durch Suspensionspolymerisation, hergestellt werden.

- 25 Siliconkautschuke, wie in der DE-A 37 25 576, der EP-A 235 690, der DE-A 38 00 603 und der EP-A 319 290 beschrieben, sind ebenfalls bevorzugt.

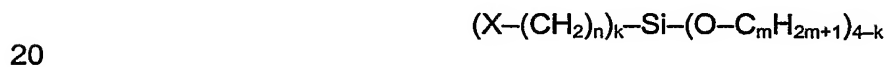
Selbstverständlich können auch Mischungen der vorstehend aufgeführten Kautschuktypen eingesetzt werden.

5 Als faser- oder teilchenförmige Füllstoffe D) seien Kohlenstoffasern, Glasfasern, Glaskugeln, amorphe Kieselsäure, Asbest, Calciumsilicat, Calciummetasilicat, Magnesiumcarbonat, Kaolin, Kreide, gepulverter Quarz, Glimmer, Bariumsulfat und Feldspat genannt, die in Mengen bis zu 50 Gew.-%, insbesondere bis zu 40 % eingesetzt werden.

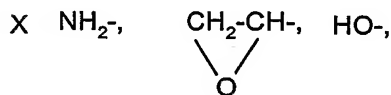
10 Als bevorzugte faserförmige Füllstoffe seien Kohlenstoffasern, Aramid-Fasern und Kaliumtitanat-Fasern genannt, wobei Glasfasern als E-Glas besonders bevorzugt sind. Diese können als Rovings oder Schnittglas in den handelsüblichen Formen eingesetzt werden.

15 Die faserförmigen Füllstoffe können zur besseren Verträglichkeit mit dem Thermoplasten mit einer Silanverbindung oberflächlich vorbehandelt sein.

Geeignete Silanverbindungen sind solche der allgemeinen Formel



in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:



n eine ganze Zahl von 2 bis 10, bevorzugt 3 bis 4  
 m eine ganze Zahl von 1 bis 5, bevorzugt 1 bis 2  
 25 k eine ganze Zahl von 1 bis 3, bevorzugt 1

Bevorzugte Silanverbindungen sind Aminopropyltrimethoxysilan, Aminobutyltrimethoxysilan, Aminopropyltriethoxysilan, Aminobutyltriethoxysilan sowie die entsprechenden Silane, welche als Substituent X eine Glycidylgruppe enthalten.

30 Die Silanverbindungen werden im allgemeinen in Mengen von 0,05 bis 5, vorzugsweise 0,5 bis 1,5 und insbesondere 0,8 bis 1 Gew.-% (bezogen auf C) zur Oberflächenbeschichtung eingesetzt.

35 Geeignet sind auch nadelförmige mineralische Füllstoffe.

Unter nadelförmigen mineralischen Füllstoffen wird im Sinne der Erfindung ein mineralischer Füllstoff mit stark ausgeprägtem nadelförmigen Charakter verstanden. Als Beispiel sei nadelförmiger Wollastonit genannt. Vorzugsweise weist das Mineral ein L/D-

(Länge Durchmesser)–Verhältnis von 8 : 1 bis 35 : 1, bevorzugt von 8 : 1 bis 11 : 1 auf. Der mineralische Füllstoff kann gegebenenfalls mit den vorstehend genannten Silanverbindungen vorbehandelt sein; die Vorbehandlung ist jedoch nicht unbedingt erforderlich.

5

Als weitere Füllstoffe seien Kaolin, calciniertes Kaolin, Wollastonit, Talkum und Kreide genannt.

10

Als Komponente C) können die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen übliche Verarbeitungshilfsmittel wie Stabilisatoren, Oxidationsverzögerer, Mittel gegen Wärmezersetzung und Zersetzung durch ultraviolettes Licht, Gleit- und Entformungsmittel, Färbemittel wie Farbstoffe und Pigmente, Keimbildungsmittel, Weichmacher usw. enthalten.

15

Als Beispiele für Oxidationsverzögerer und Wärmestabilisatoren sind sterisch gehinderte Phenole und/oder Phosphite, Hydrochinone, aromatische sekundäre Amine wie Diphenylamine, verschiedene substituierte Vertreter dieser Gruppen und deren Mischungen in Konzentrationen bis zu 1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der thermoplastischen Formmassen genannt.

20

Als UV-Stabilisatoren, die im allgemeinen in Mengen bis zu 2 Gew.-%, bezogen auf die Formmasse, verwendet werden, seien verschiedene substituierte Resorcine, Salicylate, Benzotriazole und Benzophenone genannt.

25

Es können anorganische Pigmente, wie Titandioxid, Ultramarinblau, Eisenoxid und Ruß, weiterhin organische Pigmente, wie Phthalocyanine, Chinacridone, Perylene sowie Farbstoffe, wie Nigrosin und Anthrachinone als Farbmittel zugesetzt werden.

30

Als Keimbildungsmittel können Natriumphenylphosphinat, Aluminiumoxid, Siliziumdioxid sowie bevorzugt Talkum eingesetzt werden.

35

Weitere Gleit- und Entformungsmittel werden üblicherweise in Mengen bis zu 1 Gew.-% eingesetzt. Es sind bevorzugt langkettige Fettsäuren (z.B. Stearinsäure oder Behensäure), deren Salze (z.B. Ca- oder Zn-Stearat) oder Montanwachse (Mischungen aus geradkettigen, gesättigten Carbonsäuren mit Kettenlängen von 28 bis 32 C-Atomen) sowie Ca- oder Na-Montanat sowie niedermolekulare Polyethylen- bzw. Polypropylenwachse.

40

Als Beispiele für Weichmacher seien Phthalsäuredioctylester, Phthalsäuredibenzylester, Phthalsäurebutylbenzylester, Kohlenwasserstofföle, N-(n-Butyl)benzolsulfonamid genannt.

Die erfindungsgemäßen Formmassen können noch 0 bis 2 Gew.-% fluorhaltige Ethylenpolymerisate enthalten. Hierbei handelt es sich um Polymerisate des Ethylens mit einem Fluorgehalt von 55 bis 76 Gew.-%, vorzugsweise 70 bis 76 Gew.-%.

- 5 Beispiele hierfür sind Polytetrafluorethylen (PTFE), Tetrafluorethylenhexafluorpropylen-Copolymere oder Tetrafluorethylen-Copolymerisate mit kleineren Anteilen (in der Regel bis zu 50 Gew.-%) copolymerisierbarer ethylenisch ungesättigter Monomere. Diese werden z.B. von Schildknecht in "Vinyl and Related Polymers", Wiley-Verlag, 1952, Seite 484 bis 494 und von Wall in "Fluorpolymers" (Wiley Interscience, 1972)  
10 beschrieben.

- Diese fluorhaltigen Ethylenpolymerisate liegen homogen verteilt in den Formmassen vor und weisen bevorzugt eine Teilchengröße  $d_{50}$  (Zahlenmittelwert) im Bereich von 0,05 bis 10  $\mu\text{m}$ , insbesondere von 0,1 bis 5  $\mu\text{m}$  auf. Diese geringen Teilchengrößen  
15 lassen sich besonders bevorzugt durch Verwendung von wäßrigen Dispersionen von fluorhaltigen Ethylenpolymerisaten und deren Einarbeitung in eine Polyesterschmelze erzielen.

- Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden, in dem man die Ausgangskomponenten in üblichen Mischvorrichtungen wie Schneckenextrudern, Brabender-Mühlen oder Banbury-Mühlen mischt und anschließend extrudiert. Nach der Extrusion kann das Extrudat abgekühlt und zerkleinert werden. Es können auch einzelne Komponenten vorgemischt werden und dann die restlichen Ausgangsstoffe einzeln und/oder ebenfalls gemischt hinzugegeben werden. Die Mischtemperaturen liegen in der Regel bei 230 bis 290°C.  
20  
25

- Nach einer weiteren bevorzugten Arbeitsweise können die Komponenten B) sowie gegebenenfalls C) mit einem Polyesterpräpolymeren gemischt, konfektioniert und granuliert werden. Das erhaltene Granulat wird in fester Phase anschließend unter Inertgas  
30 kontinuierlich oder diskontinuierlich bei einer Temperatur unterhalb des Schmelzpunktes der Komponente A) bis zur gewünschten Viskosität kondensiert.

- Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen zeichnen sich durch eine gute Fließfähigkeit bei gleichzeitig guter Mechanik aus.  
35

- Insbesondere ist die Verarbeitung der Formmassen (ohne Verklumpung oder Verbackung) problemlos und in kurzen Zykluszeiten möglich und daher insbesondere für dünnwandige Bauteile (Nanoformteile) geeignet.

- 40 Diese eignen sich zur Herstellung von Fasern, Folien und Formkörpern jeglicher Art, insbesondere für Anwendungen als Stecker, Schalter, Gehäuseteile, Gehäusedeckel, Scheinwerfer-Bezel, Brausenkopf, Bügeleisen, Drehschalter, Herdknöpfe, Friteusen-

deckel, Türgriffe, Rückspiegelgehäuse, Heckscheibenwischer, sowie Lichtwellenleiterummantelungen (Extrusion).

### Beispiele

5

Komponente A/1 Polybutylenterephthalat mit einer Viskositätszahl VZ von 130 ml/g und einem Carboxylendgruppengehalt von 34 mval/kg (Ultradur® B 4520 der BASF AG) (VZ gemessen in 0,5 gew.-%iger Lösung aus Phenol/o-Dichlorbenzol), 1:1-Mischung bei 25°C, enthaltend 0,65 Gew.-% Pentaerythrittrastearat (Komponente C/1 bezogen auf 100 Gew.-% A).

10

Komponente A/2: Polyethylenterephthalat PET mit einer VZ = 74,5 ml/g

Komponente A/3: Polytrimethylenterephthalat PTT mit einer VZ von 106 ml/g

15

Komponente A/4: Polycarbonat auf Basis von Bisphenol A und Diphenylcarbonat mit einer VZ von 59 ml/g

Komponente A/5: PBT mit VZ 130 ml/g, jedoch ohne Komponente C1

20

Komponente A/6

Polybutylenterephthalat mit einer Viskositätszahl VZ von 160 ml/g und einem Carboxylgruppengehalt von 28 meq/kg (Ultradur® B 6550 der BASF AG (VZ gemessen in 0,5 gew.-%iger Lösung aus Phenol/o-Dichlorbenzol), 1:1-Mischung bei 25°C.

25

Komponente A/7

Polybutylenterephthalat mit einer Viskositätszahl VZ von 107 ml/g und einem Carboxylgruppengehalt von 31 meq/kg (Ultradur® B 2550 der BASF AG (VZ gemessen in 0,5 gew.-%iger Lösung aus Phenol/o-Dichlorbenzol), 1:1-Mischung bei 25°C.

30

Herstellvorschrift für die Polycarbonate B)

35

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

In einem Dreihalskolben, ausgestattet mit Rührer, Rückflusskühler und Innenthermometer wurde gemäß Tabelle 1 der mehrfunktionelle Alkohol äquimolar mit Diethylcarbonat gemischt und 250 ppm Katalysator (bezogen auf die Menge an Alkohol) zugegeben. Die Mischung wurde anschließend unter Rühren auf 100°C, bei dem mit \* gekennzeichneten Versuch auf 140°C erwärmt, und 2 h bei dieser Temperatur gerührt.

40

Mit fortschreitender Reaktionsdauer reduzierte sich dabei die Temperatur des Reaktionsgemisches bedingt durch die einsetzende Siedekühlung des freigesetzten Monoalkohols. Nun wurde der Rückflusskühler gegen einen absteigenden Kühler getauscht, Ethanol abdestilliert und die Temperatur des Reaktionsgemisches langsam bis auf  
5 160°C erhöht.

Das abdestillierte Ethanol wurde in einem gekühlten Rundkolben gesammelt, abgewogen und der Umsatz so gegenüber dem theoretisch möglichen Vollumsatz prozentual ermittelt (siehe Tabelle 1).  
10

Die Reaktionsprodukte wurden anschließend per Gelpermeationschromatographie analysiert, Laufmittel war Dimethylacetamid, als Standard wurde Polymethylmethacrylat (PMMA) verwendet.

Tabelle 1

Komponente	Alkohol	Katalysator	Destillat, Ethanolmenge bez. auf Vollumsatz Mol-%	Molekulargewicht Produkt (g/mol) Mw Mn	Visk. 23°C Produkt (mPas)	OH-Zahl Produkt (mg KOH/g) nach DIN 53240, Teil 2
B/1	TMP x 1,2 EO	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	70	2200 1500	3820	498
B/2	TMP x 3 EO	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	90	4100 2500	4020	310
B/3	TMP x 3 EO	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	70	2900 1850	780	349
B/4	TMP x 12 EO	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	70	4400 2500	550	180
B/5	TMP x 12 EO	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	90	5500 2700	990	164
B/6	TMP x 1,2 PO	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	90	2800 1800	37000	436
B/7	Glyc x 5 EO	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	90	3900 2700	1160	295
B/8	Glyc x 7,5 PO	KOH	85	4200 2600	1340	225

Glyc = Glycerin

PO = Propylenoxid

TMP = Trimethylolpropan

DEC = Diethylcarbonat

EO = Ethylenoxid



Komponente C/2  
Schnittglasfasern

Herstellung der Formmassen

5

Die Komponenten A) bis C) wurden auf einem Zweischneckenextruder bei 250 bis 260°C abgemischt und in ein Wasserbad extrudiert. Nach Granulierung und Trocknung wurden auf einer Spritzgussmaschine Prüfkörper gespritzt und geprüft.

10 Der MVR wurde gemäß ISO 1133 bestimmt, der E-modul gemäß ISO 527-2, die Charpy-Schlagzähigkeit gemäß ISO 179-2/1eU.

VZ: ISO 1628 in Phenol/o-Dichlorbenzol 1:1, 25°C, die Streck/Bruchdehnung nach ISO 527-2.

15

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen und die Ergebnisse der Messungen sind den Tabellen zu entnehmen.

Tabelle 1

Komponenten [Gew.-%]	1	2	3	4	5	6	1V	2V
A/1	97					67	70	100
A/5		97						
A/2			97					
A/3				97				
A/4					97			
B/2	3	3	3	3	3	3		
C/2						30	30	
VZ:	100	98,1	64,3	90,6	45,5	80	112,4	120
MVR	>250	>250	>250	>250	>250	34,4	15	54,5
Fließspirale 260/80°C – 2mm (mm)	81	81	50	92	49	65	24	37

20

Tabelle 2

Komponenten	1	2	1V
A/1	95	98	100
Mischung (1:1) B/2 + B/3	5	2	
Mechanik			
Spannung bei Max: (N/mm)	33,8	56,2	56,2
Dehnung bei Streck (%)	1,8	5,9	3,5
E-Modul:	2532	2403	2488
Schlagzähigkeit – gekerbt (kJ/m <sup>2</sup> )	3	3,5	4,3
Fließspirale 260/80°C – 2mm (cm)	>150	71	35

Tabelle 3

Komponenten	1V	1	2	3	4	2V	5	6	7
A/5	100	95	97	99	67				
A/6						100	99	97	67
B/2		5	3	1	3		1	3	3
C/2					30				30
MVR	26,4	>250	>250	47,6	118	108	191	>250	149
Mechanik									
Spannung bei Max: (N/mm)	56,7	36,6	55,9	58,5	133,8	58,5	53,9	45,6	130,6
Dehnung bei Streck (%)	13,5	1,7	3,3	8,8	2,2	5,3	4,4	2,1	2,1
E-Modul: (N/mm)	2554	2219	2472	2651	9481	2572	2610	2383	9691
Fließspirale 260/80°C – 2mm (mm)	26	107	77	37	55	46	62	97	60

Tabelle 4

Komponenten	1	2	3	4	5	6	7	8	9
A/1	99	98	96	99	98	96	99	98	96
B1	1,00	2,00	4,00						
B7				1,00	2,00	4,00			
B6							1,00	2,00	4,00
MVR	105	210	>250	117	180	>250	144	>250	>250
Mechanik									
Spannung bei Max: (N/mm)	57,7	58,4	11,58	55,5	53,6	46,9	56,7	56,2	38,9
Dehnung bei Streck (%)	3,8	3,9	0,5	3,9	9,2	3,3	3,8	3,4	2,1
E-Modul: (N/mm)	2532	2510	2108	2396	2206	2020	2441	2391	2072
Fließspirale 260/80°C –2mm (mm)	52	71	128	54	70	98	61	88	126

Tabelle 5

Komponenten	1	2	3	4	5	6	7	8	9
A/1	99	98	96	99	98	96	99	98	96
B8	1	2,00	4						
B5				1,00	2,00	4,00			
B4							1,00	2,00	4,00
MVR	76	81	102	71	90	157	77	95	162
Mechanik									
Spannung bei Max: (N/mm)	54,7	52,5	48,2	53,7	52	48,4	53,6	51,3	51,6
Dehnung bei Streck (%)	3,8	8,9	11,2	3,9	10,5	11,7	8,2	10,8	11
E-Modul: (N/mm)	2370	2199	1874	2317	2149	1771	2306	2099	2048
Fließspirale 260/80°C –2mm (mm)	46	49	60	44	49	68	46	53	68

## Patentansprüche

1. Thermoplastische Formmassen, enthaltend
  - 5 A) 10 bis 99,99 Gew.-% mindestens eines thermoplastischen Polyesters,
  - B) 0,01 bis 50 Gew.-% eines hoch- oder hypervverzweigten Polycarbonates mit einer OH-Zahl von 1 bis 600 mg KOH/g Polycarbonat (gemäß DIN 53240, Teil 2),
  - 10 C) 0 bis 60 Gew.-% weiterer Zusatzstoffe,wobei die Summe der Gewichtsprozent der Komponenten A) bis C) 100 % ergibt.
- 15 2. Thermoplastische Formmassen nach Anspruch 1, in denen die Komponente B) ein Zahlenmittel des Molekulargewichtes  $M_n$  von 100 bis 15000 g/mol aufweist.
3. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 oder 2, in denen die Komponente B) eine Glasübergangstemperatur  $T_g$  von  $-80^\circ\text{C}$  bis  $140^\circ\text{C}$  aufweist.
- 20 4. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 3, in denen die Komponente B) eine Viskosität (mPas) bei  $23^\circ\text{C}$  (gemäß DIN 53019) von 50 bis 200000 aufweist.
- 25 5. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 4, in denen die Komponente B) erhältlich ist durch ein Verfahren, welches mindestens die folgenden Schritte umfasst:
  - 30 a) Umsetzung mindestens eines organischen Carbonats (A) der allgemeinen Formel  $\text{RO}[(\text{CO})]_n\text{OR}$  mit mindestens einem aliphatischen, aliphatisch/aromatisch oder aromatischen Alkohol (B), welcher mindestens 3 OH-Gruppen aufweist, unter Eliminierung von Alkoholen ROH zu einem oder mehreren Kondensationsprodukten (K), wobei es sich bei R jeweils unabhängig voneinander um einen geradkettigen oder verzweigten aliphatischen, aromatisch/aliphatisch oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 35 20 C-Atomen handelt, und wobei die Reste R auch unter Bildung eines Ringes miteinander verbunden sein können und n eine ganze Zahl zwischen 1 und 5 darstellt, oder
  - 40 ab) Umsetzung von Phosgen, Diphosgen oder Triphosgen mit o.g. Alkohol (B) unter Chlorwasserstoffeliminierung

sowie

- b) intermolekulare Umsetzung der Kondensationsprodukte (K) zu einem hochfunktionellen, hoch- oder hyperverzweigten Polycarbonat,

5

wobei das Mengenverhältnis der OH-Gruppen zu den Carbonaten im Reaktionsgemisch so gewählt wird, dass die Kondensationsprodukte (K) im Mittel entweder eine Carbonatgruppe und mehr als eine OH-Gruppe oder eine OH-Gruppe und mehr als eine Carbonatgruppe aufweisen.

10

6. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 4, in denen die Komponente B) gemäß Anspruch 5 erhältlich ist, wobei das Reaktionsgemisch zusätzlich mindestens einen zwei OH-Gruppen aufweisenden Alkohol (B') umfasst, mit der Maßgabe, dass die mittlere OH-Funktionalität aller eingesetzten Alkohole zusammen größer als 2 ist.

15

7. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 4, in denen die Komponente B gemäß Anspruch 5 oder 6 erhältlich ist, wobei man das erhaltene hochfunktionelle, hoch- oder hyperverzweigte Polycarbonat in einem zusätzlichen Verfahrensschritt (Schritt c)) mit einem geeigneten Funktionalisierungsreagenz, welches mit den OH- und/oder Carbonat-Gruppen des Polycarbonates reagieren kann, umsetzt.

20

8. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 4, in denen die Komponente B gemäß Anspruch 5 oder 6 oder 7 erhältlich ist, wobei man das hochfunktionelle, hoch- oder hyperverzweigte Polycarbonat modifiziert, indem man Schritt b) bei Anwesenheit zusätzlicher Verbindungen durchführt, die neben OH-Gruppen oder Carbonatgruppen noch weitere funktionale Gruppen oder funktionale Elemente aufweisen.

25

30

9. Verwendung der thermoplastischen Formmassen gemäß den Ansprüchen 1 bis 8 zur Herstellung von Fasern, Folien und Formkörpern jeglicher Art.

10. Fasern, Folien und Formkörper jeglicher Art, erhältlich aus den thermoplastischen Formmassen gemäß den Ansprüchen 1 bis 8.

35

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2005/001014

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 C08L67/02 C08L69/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	WO 2004/087785 A (BAYER MATERIALSCIENCE AG; HEUER, HELMUT-WERNER; WEHRMANN, ROLF; ERKELE) 14 October 2004 (2004-10-14) page 2, line 13 - page 3, line 12 page 8, line 23 - line 26 -----	1-10
P, A	EP 1 424 360 A (BAYER AKTIENGESELLSCHAFT) 2 June 2004 (2004-06-02) page 3, paragraph 16 -----	1-10
P, A	WO 2004/111126 A (BP CORPORATION NORTH AMERICA INC; DAIRANIEH, ISSAM; RUBIS, DONALD, E) 23 December 2004 (2004-12-23) the whole document -----	1-10
A	EP 1 099 727 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 16 May 2001 (2001-05-16) the whole document -----	1-10
-/--		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \* & \* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 April 2005

Date of mailing of the international search report

20/04/2005

Name and mailing address of the ISA  
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Masson, P

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2005/001014

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JANG J ET AL: "CRYSTALLIZATION BEHAVIOR OF POLY(ETHYLENE TEREPHTHALATE) BLENDED WITH HYPERBRANCHED POLYMERS: THE EFFECT OF TERMINAL GROUPS AND COMPOSITION OF HYPERBRANCHED POLYMERS" MACROMOLECULES, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, EASTON, PA, US, vol. 33, no. 33, 2000, pages 1864-1870, XP001079109 ISSN: 0024-9297 the whole document	1-10
A	WO 03/004546 A (BUEHLER AG; BORER, CAMILLE; CHRISTEL, ANDREAS; MANSON, JAN-ANDERS,E; L) 16 January 2003 (2003-01-16) page 2, paragraph 3 - paragraph 4; claims; examples	1-10
A	WO 00/58385 A (BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; BRENNER, AXEL; KOENIG, ANNETT) 5 October 2000 (2000-10-05) page 3, line 27 - page 4, line 6; claim 7 page 12, line 25 - page 13, line 11	1-10
A	CARR P L ET AL: "Dielectric and mechanical characterization of aryl ester dendrimer/PET blends" POLYMER, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V, GB, vol. 37, no. 12, 1996, pages 2395-2401, XP004069150 ISSN: 0032-3861 the whole document	1-10
A	US 6 037 444 A (RANNARD ET AL) 14 March 2000 (2000-03-14) column 42, line 28 - line 47	1-10
A	US 6 497 959 B1 (MHETAR VIJAY R) 24 December 2002 (2002-12-24) the whole document	1-10
A	US 2002/120076 A1 (SCHUELER RALF ET AL) 29 August 2002 (2002-08-29) page 1, paragraph 10 - page 2, paragraph 37	1-10

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2005/001014

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
WO 2004087785	A	14-10-2004	DE	10315290 A1	14-10-2004
			WO	2004087785 A1	14-10-2004
			US	2004220374 A1	04-11-2004
EP 1424360	A	02-06-2004	DE	10255044 A1	03-06-2004
			EP	1424360 A1	02-06-2004
WO 2004111126	A	23-12-2004	US	2004260035 A1	23-12-2004
			WO	2004111126 A1	23-12-2004
EP 1099727	A	16-05-2001	DE	19953950 A1	10-05-2001
			EP	1099727 A2	16-05-2001
WO 03004546	A	16-01-2003	DE	10132928 A1	16-01-2003
			WO	03004546 A1	16-01-2003
			CN	1522269 A	18-08-2004
			EP	1401911 A1	31-03-2004
			US	2004192857 A1	30-09-2004
WO 0058385	A	05-10-2000	DE	19913533 A1	28-09-2000
			AU	4395100 A	16-10-2000
			CN	1345347 A	17-04-2002
			WO	0058385 A1	05-10-2000
			EP	1165654 A1	02-01-2002
			JP	2002540271 T	26-11-2002
			US	6528612 B1	04-03-2003
US 6037444	A	14-03-2000	GB	2308363 A	25-06-1997
			AU	713313 B2	25-11-1999
			AU	1200797 A	17-07-1997
			EP	0888279 A1	07-01-1999
			WO	9723443 A1	03-07-1997
US 6497959	B1	24-12-2002	EP	1274799 A1	15-01-2003
			JP	2003529658 T	07-10-2003
			WO	0174946 A1	11-10-2001
			US	2003082384 A1	01-05-2003
US 2002120076	A1	29-08-2002	DE	10064335 A1	04-07-2002
			AT	271585 T	15-08-2004
			AU	9726801 A	27-06-2002
			BR	0106235 A	20-08-2002
			CA	2365774 A1	21-06-2002
			CN	1359977 A	24-07-2002
			DE	50102918 D1	26-08-2004
			EP	1217039 A2	26-06-2002
			JP	2002220520 A	09-08-2002
			NO	20016310 A	24-06-2002



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/001014

**A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
IPK 7 C08L67/02 C08L69/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,A	WO 2004/087785 A (BAYER MATERIALSCIENCE AG; HEUER, HELMUT-WERNER; WEHRMANN, ROLF; ERKELE) 14. Oktober 2004 (2004-10-14) Seite 2, Zeile 13 - Seite 3, Zeile 12 Seite 8, Zeile 23 - Zeile 26 -----	1-10
P,A	EP 1 424 360 A (BAYER AKTIENGESellschaft) 2. Juni 2004 (2004-06-02) Seite 3, Absatz 16 -----	1-10
P,A	WO 2004/111126 A (BP CORPORATION NORTH AMERICA INC; DAIRANIEH, ISSAM; RUBIS, DONALD, E) 23. Dezember 2004 (2004-12-23) das ganze Dokument -----	1-10
A	EP 1 099 727 A (BASF AKTIENGESellschaft) 16. Mai 2001 (2001-05-16) das ganze Dokument -----	1-10
-/-		

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

14. April 2005

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

20/04/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Masson, P

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	JANG J ET AL: "CRYSTALLIZATION BEHAVIOR OF POLY(ETHYLENE TEREPHTHALATE) BLENDED WITH HYPERBRANCHED POLYMERS: THE EFFECT OF TERMINAL GROUPS AND COMPOSITION OF HYPERBRANCHED POLYMERS" MACROMOLECULES, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, EASTON, PA, US, Bd. 33, Nr. 33, 2000, Seiten 1864-1870, XP001079109 ISSN: 0024-9297 das ganze Dokument	1-10
A	WO 03/004546 A (BUEHLER AG; BORER, CAMILLE; CHRISTEL, ANDREAS; MANSON, JAN-ANDERS,E; L) 16. Januar 2003 (2003-01-16) Seite 2, Absatz 3 - Absatz 4; Ansprüche; Beispiele	1-10
A	WO 00/58385 A (BAYER AKTIENGESSELLSCHAFT; BRENNER, AXEL; KOENIG, ANNETT) 5. Oktober 2000 (2000-10-05) Seite 3, Zeile 27 - Seite 4, Zeile 6; Anspruch 7 Seite 12, Zeile 25 - Seite 13, Zeile 11	1-10
A	CARR P L ET AL: "Dielectric and mechanical characterization of aryl ester dendrimer/PET blends" POLYMER, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V, GB, Bd. 37, Nr. 12, 1996, Seiten 2395-2401, XP004069150 ISSN: 0032-3861 das ganze Dokument	1-10
A	US 6 037 444 A (RANNARD ET AL) 14. März 2000 (2000-03-14) Spalte 42, Zeile 28 - Zeile 47	1-10
A	US 6 497 959 B1 (MHETAR VIJAY R) 24. Dezember 2002 (2002-12-24) das ganze Dokument	1-10
A	US 2002/120076 A1 (SCHUELER RALF ET AL) 29. August 2002 (2002-08-29) Seite 1, Absatz 10 - Seite 2, Absatz 37	1-10

# INTERNATIONALES RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/001014

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2004087785	A	14-10-2004	DE 10315290 A1 WO 2004087785 A1 US 2004220374 A1	14-10-2004 14-10-2004 04-11-2004
EP 1424360	A	02-06-2004	DE 10255044 A1 EP 1424360 A1	03-06-2004 02-06-2004
WO 2004111126	A	23-12-2004	US 2004260035 A1 WO 2004111126 A1	23-12-2004 23-12-2004
EP 1099727	A	16-05-2001	DE 19953950 A1 EP 1099727 A2	10-05-2001 16-05-2001
WO 03004546	A	16-01-2003	DE 10132928 A1 WO 03004546 A1 CN 1522269 A EP 1401911 A1 US 2004192857 A1	16-01-2003 16-01-2003 18-08-2004 31-03-2004 30-09-2004
WO 0058385	A	05-10-2000	DE 19913533 A1 AU 4395100 A CN 1345347 A WO 0058385 A1 EP 1165654 A1 JP 2002540271 T US 6528612 B1	28-09-2000 16-10-2000 17-04-2002 05-10-2000 02-01-2002 26-11-2002 04-03-2003
US 6037444	A	14-03-2000	GB 2308363 A AU 713313 B2 AU 1200797 A EP 0888279 A1 WO 9723443 A1	25-06-1997 25-11-1999 17-07-1997 07-01-1999 03-07-1997
US 6497959	B1	24-12-2002	EP 1274799 A1 JP 2003529658 T WO 0174946 A1 US 2003082384 A1	15-01-2003 07-10-2003 11-10-2001 01-05-2003
US 2002120076	A1	29-08-2002	DE 10064335 A1 AT 271585 T AU 9726801 A BR 0106235 A CA 2365774 A1 CN 1359977 A DE 50102918 D1 EP 1217039 A2 JP 2002220520 A NO 20016310 A	04-07-2002 15-08-2004 27-06-2002 20-08-2002 21-06-2002 24-07-2002 26-08-2004 26-06-2002 09-08-2002 24-06-2002